

Ueber eine neue Bildungsweise
von
Derivaten des Oxyhydrochinons.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN
GENEHMIGT
UND
NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN
ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 9. August 1887

von

Wilhelm Pukall

aus Jacobsdorf bei Riesenburg in Westpreussen.

OPPONENTEN:

Cand. phil. H. Marquardt.
Stud. rer. tech. C. Schmidt.
Cand. med. G. Rohrbeck.

5

BERLIN.

BUCHDRUCKEREI VON GUSTAV SCHADE (OTTO FRANCKE).

LINIENSTRASSE 158.

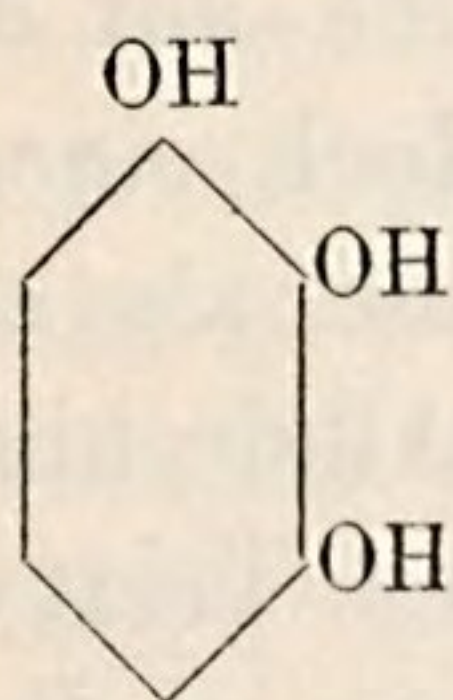
Bayerische
Staatsbibliothek
München

Dem

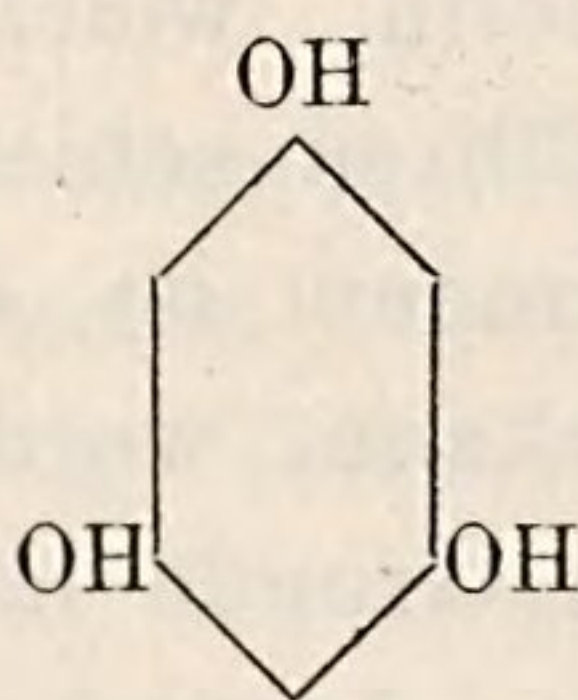
Andenken seiner theuern Eltern

gewidmet.

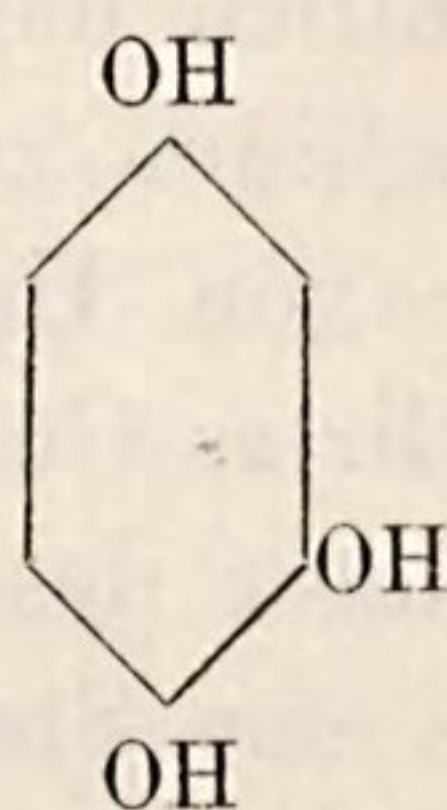
Von den drei nach der herrschenden Theorie möglichen Trioxybenzolen,



Pyrogallol.



Phloroglucin.



Oxyhydrochinon.

sind das Pyrogallol und das Phloroglucin bereits seit längerer Zeit bekannt und wegen ihrer leichten Zugänglichkeit auch ziemlich gut untersucht. Dasselbe gilt nicht hinsichtlich des dritten, des von Barth und Schreder¹⁾ aufgefundenen Oxyhydrochinons. Die Methode, nach welcher die genannten Forscher dasselbe erhalten haben (durch Schmelzen von Hydrochinon mit Kaliumhydrat) liefert nur nach sehr umständlichen Operationen ein reines, leicht veränderliches Product. Da die genannte Substanz nicht nur um ihrer selbst willen, sondern auch dadurch, dass sie gewissen, in der lebenden Pflanze vorkommenden Körpern zu Grunde zu liegen schien, ein erhöhtes theoretisches Interesse beanspruchte, so war es die Aufgabe der Forschung, Mittel und Wege zu finden, um auch dieses dritte und letzte Trioxybenzol, oder wenigstens die Derivate desselben, der Untersuchung zugänglicher zu machen. Allein alle darauf

¹⁾ Monatshefte f. Ch. 4, 176.

hinzielenden Versuche blieben ohne Erfolg. Namentlich versuchte Mühlhäuser²⁾ vergeblich, einerseits durch Oxydation des Anisidins grössere Mengen eines Methoxychinons, andererseits mittelst der Griess'schen Reaction aus Amidodimethylhydrochinon ein dimethylirtes Oxyhydrochinon zu erhalten. Magatti³⁾ und Baessler⁴⁾, welche sich gleichfalls mit Versuchen in der letzten Richtung beschäftigten, waren nicht glücklicher.

Von den vorhin erwähnten Pflanzenkörpern war es namentlich das Aesculetin, welches sich auf das Oxyhydrochinon zurückzuführen schien. Nach einer ganzen Reihe von Untersuchungen ist dasselbe als ein dihydroxylirtes Cumarin erkannt worden. Allein hinsichtlich der Natur des ihm zu Grunde liegenden Trioxybenzols, sowie der Stellung des Acrylsäurerestes im Benzolring konnte bisher noch nichts Definitives festgestellt werden. Es schienen allerdings Gründe dafür zu sprechen, dass das Aesculetin sich vom Phloroglucin herleite, wie das Daphnetin vom Pyrogallol, indess erfuhr diese Annahme durch den Nachweis von H. v. Pechmann und W. Welsh⁵⁾, dass durch Condensation von Aepfelsäure mit Phloroglucin und Schwefelsäure kein Aesculetin gebildet wird, wie dies analog der Bildung des Daphnetins aus dem Pyrogallol zu erwarten stand, eine Erschütterung und dies in um so höheren Grade, als auch das Product der Condensation von Acetessigester mit Phloroglucin, ein in der Seitenkette substituirtes Dioxycumarin, keine Verwandtschaft mit dem Aesculetin zeigte. Es war dies um so bemerkenswerther, als die sonst auf analoge Weise dargestellten substituirten Cumarine mit den von demselben Phenol sich herleitenden nichtsub-

²⁾ Liebig's Ann. 207, 255.

³⁾ Berichte 14, 70.

⁴⁾ Berichte 17, 2129; Inaug.-Dissert. Berlin 1886, 83.

⁵⁾ Berichte 17, 1651.

stituirten vielfach analoges Verhalten, namentlich in den Farbenreactionen, zeigen.

Ganz unhaltbar aber wurde jene Annahme als W. Will und K. Albrecht⁶⁾ sowohl das Triäthylphloroglucin, als auch ein Triäthoxybenzol durch Destillation des Kalksalzes der aus dem Aesculetin erhaltenen Triäthoxybenzoësäure darstellten und den Nachweis führten, dass die beiden Körper keineswegs identisch seien, wie man dies nach der oben erwähnten Annahme hätte erwarten sollen.

Auch mit dem bereits seit längerer Zeit bekannten, zuerst von A. W. Hofmann⁷⁾ beschriebenen Triäthylpyrogallol stimmte das neue Triäthoxybenzol nicht überein, und es blieb daher nur die Annahme übrig, dass es ein Derivat des dritten Trioxybenzols, des Oxyhydrochinons sei, dass mithin dem Aesculetin selbst das Oxyhydrochinon zu Grunde liegen müsse.

Die Verschiedenheit der drei bekannten Triäthoxybenzole zeigt sich am deutlichsten in den Schmelzpunkten. So wurde der des Triäthylpyrogallols bei 39°, der des Triäthylphloroglucins bei 43° und der des Triäthoxybenzols aus Aesculetin bei 34° gefunden.

Diese Frage konnte nur entschieden werden durch die Darstellung der betreffenden Derivate des Oxyhydrochinons und die Vergleichung derselben mit den aus dem Aesculetin erhaltenen.

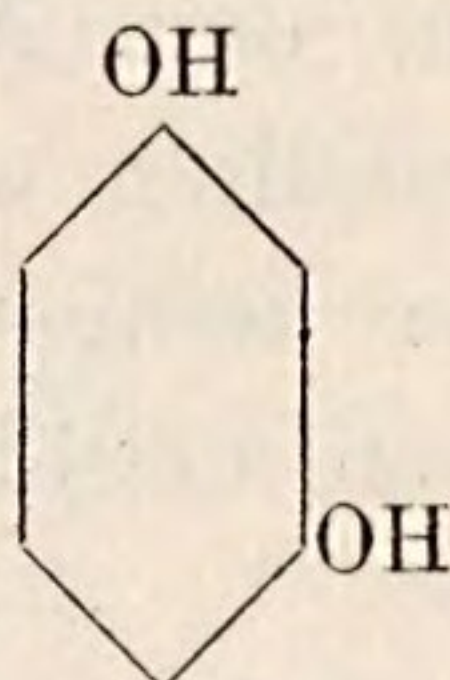
Hatte man bei den bisherigen erfolglosen Versuchen zur Darstellung von Oxyhydrochinonderivaten, abgesehen vom Anisidin, wesentlich das Hydrochinon als Ausgangsproduct gewählt, so entstand nunmehr die Frage, ob nicht ein anderes von den drei bekannten, verhältnissmässig leicht zugänglichen Dioxybenzolen in ähn-

⁶⁾ Berichte 17, 2108.

⁷⁾ Berichte 11, 797.

licher Weise Versuchen in dieser Richtung zu Grunde gelegt werden könne.

Am geeignetsten für solche Versuche erschien, wie im Folgenden gezeigt werden wird, zunächst das Resorcin, welchem die Constitution



zukommt. Gelang es in diesem Körper in Parastellung zu einem der beiden Hydroxyle auf directem oder indirectem Wege noch einen Wasserrest einzufügen, so musste man zum Oxyhydrochinon gelangen. Da eine directe Einführung der bezeichneten Gruppe von vornherein ausgeschlossen erschien, so konnte nur noch die auf indirectem Wege in Betracht kommen. Es konnte sich nur darum handeln, überhaupt irgend eine Gruppe in die Parastellung einzuführen und diese successive durch andere, schliesslich durch ein Hydroxyl zu ersetzen.

Eine ganze Reihe von Untersuchungen hat nun gezeigt, dass nicht nur gewisse aromatische Amine, sondern auch die Phenole sehr leicht mit Diazobenzol in Reaction zu treten vermögen unter Bildung von Körpern, welche zum Theil in der Farbstoffindustrie, meist in Form ihrer Sulfosäuren resp. deren Salzen als s. g. Azofarbstoffe oder Tropäoline eine Rolle spielen.

Was nun die Constitution dieser Azokörper anlangt, so geht aus eben denselben Untersuchungen, namentlich aber aus denen von Nietzki⁸⁾, Nölting und Witt⁹⁾, Nöl-

⁸⁾ Berichte 10, 667.

⁹⁾ Berichte 17, 77.

ting und Kohn¹⁰⁾, Meyer und Kreis¹¹⁾, Liebermann¹²⁾, Liebermann und Kostanecki¹³⁾ hervor, dass der Diazorest überall da die Parastellung zu einem der vorhandenen Hydroxyle oder Amidogruppen zum Eintritt wählt, wo dieselbe noch nicht durch andere Gruppen in Anspruch genommen worden ist. Ist letzteres der Fall, so wird die Orthostellung in Mitleidenschaft gezogen.

Eine solche Combination mit Diazobenzol bildet nun auch das Resorcin, wie zuerst von Baeyer und Jäger¹⁴⁾ gezeigt worden ist.

Das so entstehende Benzolazoresorcin ist dann namentlich von Typke¹⁵⁾, Wallach¹⁶⁾, Wallach und Fischer¹⁷⁾, Meyer und Kreis¹⁸⁾, Liebermann und Kostanecki¹⁹⁾ einer näheren Untersuchung unterworfen worden.

Neben dem Hauptproduct entstehen bei dieser Reaction indess auch, wie aus den Arbeiten einiger der genannten Forscher hervorgeht, sogenannte Disazoverbindungen, welche den Diazorest zweimal enthalten und, wie sich im Laufe der folgenden Untersuchung herausstellte, auch in kleiner Menge ein Isomeres, dessen Derivate weiter unten beschrieben werden sollen.

Da in dem Resorcin die Parastellung noch nicht von einer anderweitigen Gruppe in Anspruch genommen worden ist, so konnte kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass der Diazorest in dem Benzolazoresorcin die

¹⁰⁾ Berichte 17, 351.

¹¹⁾ Berichte 16, 1329.

¹²⁾ Berichte 16, 2863.

¹³⁾ Berichte 17, 130 und 877.

¹⁴⁾ Berichte 8, 151.

¹⁵⁾ Berichte 10, 1576.

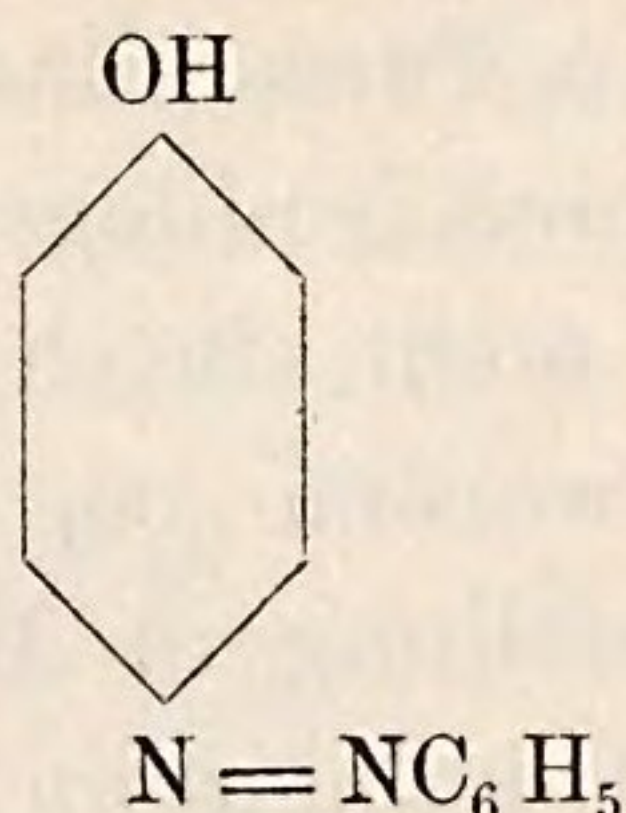
¹⁶⁾ Berichte 15, 24.

¹⁷⁾ Berichte 15, 2816.

¹⁸⁾ l. c.

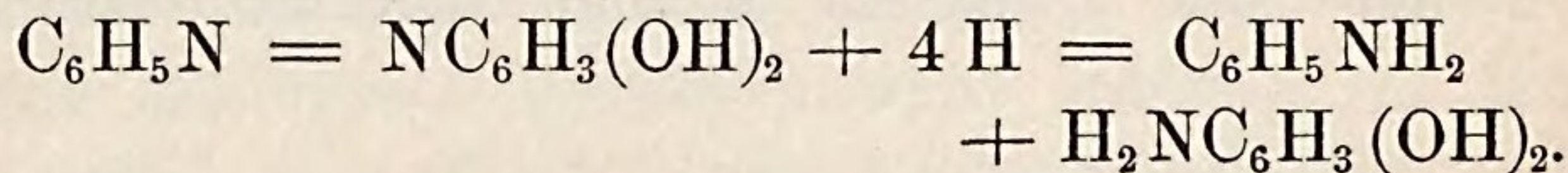
¹⁹⁾ l. c.

Parastellung zu einem Hydroxyl einnehme, dass ihm demnach die Constitution



zukommen müsse. War dem so, so musste diese wohlcharakterisirte und verhältnissmässig leicht zugängliche Substanz ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Oxyhydrochinons oder wenigstens zur Gewinnung von Derivaten desselben bilden, da die Anordnung der einzelnen wasserstoffsubstituierenden Gruppen in demselben der in dem Oxyhydrochinon entspricht. Die Aufgabe des Versuchs aber war, Mittel und Wege zu finden, um den Diazoest durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen.

Der einfachste Weg, der zu diesem Ziele führen konnte, schien sich in dem Umstande, dass die Azokörper durch Aufnahme von Wasserstoff leicht in zwei Amidoverbindungen zerfallen, darzubieten. In dem vorliegenden Falle war neben Anilin das Paraamidoresorcin, wie die folgende Gleichung zeigt, zu erwarten:



Gelang es in diesem letzteren die Amidogruppe mittelst der Griess'schen Reaction durch einen Wasserrest zu ersetzen, so war die Aufgabe gelöst.

Allein das bereits von Weselsky²⁰⁾, dann von A. Fèvre²¹⁾ durch Reduction eines Mononitroresorcins, dann

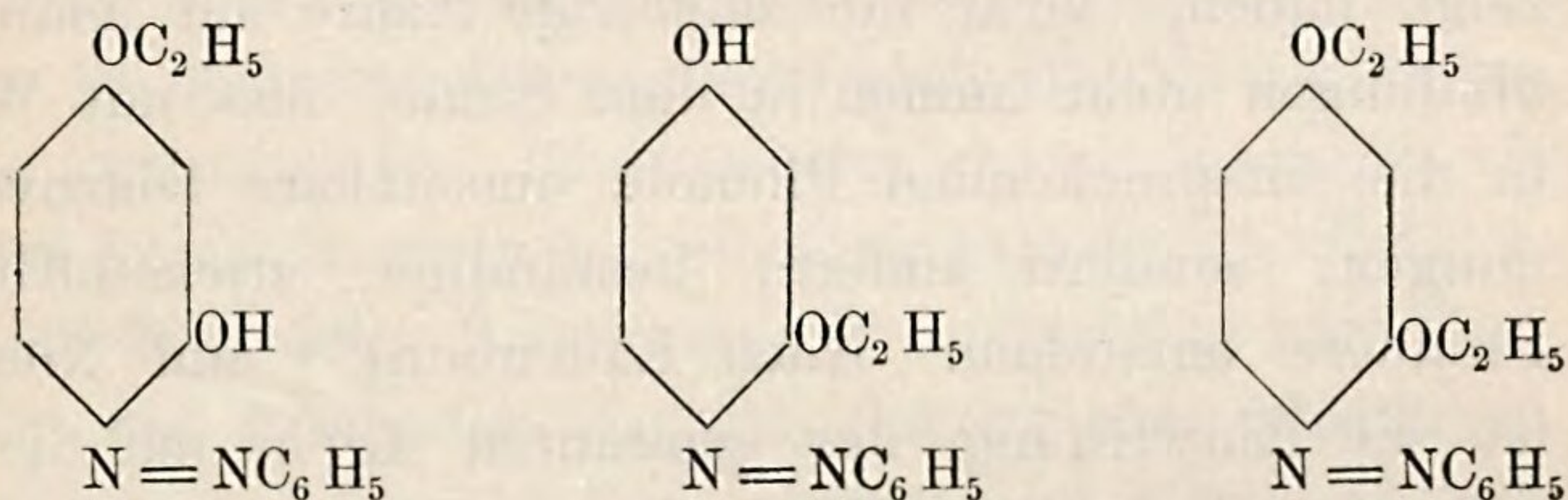
²⁰⁾ Liebig's Ann. 164, 6.

²¹⁾ Compt. rend. 96, 790.

von R. Meyer und H. Kreis²²⁾ aus dem Parabenzolazoresorcin, wenn auch nur in seinem Chlorhydrat, erhaltene Paraamidoresorcin ist, wie aus den Arbeiten jener Forscher hervorzugehen scheint, eine Verbindung von nur geringer Beständigkeit und schien daher für die angedeuteten Versuche wenig geeignet.

Da nun aber zur Vergleichung mit den Derivaten des Aesculetins zunächst die Aethyläther des Oxyhydrochinons erforderlich waren, so wurden von vornherein in der Annahme, dass den äthylirten Amidoresorcinen eine grössere Beständigkeit innewohnen werde, die Aethylderivate des Benzolazoresorcins als Ausgangsproduct für die folgende Untersuchung gewählt.

Der einfachste Weg für die Darstellung der Aethyläther des Oxyhydrochinons schien auch hier der zu sein, durch Reduction der Aethylderivate des Parabenzolazoresorcins, von denen die Theorie zwei Mono- und ein Diäthylderivat erwarten liess,



zu äthylirten Amidoresorcinen und von diesen auf die bekannte Weise mittelst der Griess'schen Reaction zu den bezeichneten Körpern zu gelangen.

Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, erwies sich dieser Weg insofern als nicht gangbar, als aus den Producten der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Paraamidomono- und Paraamidodiäthylresorcin keine phenolartigen Substanzen isolirt werden konnten.

²²⁾ Berichte 16, 1330.

Es wurden darauf Versuche angestellt, um möglicherweise die Ursache des Versagens einer so wichtigen Reaction wie der Griess'schen für diesen Fall aufzudecken, namentlich da bereits eine ganze Reihe derartiger Misserfolge bei der Darstellung von Phenolen aus aromatischen Amidoverbindungen mittelst der genannten Reaction bekannt geworden ist, ohne dass ein Versuch zur Aufklärung dieser Anomalien unternommen worden wäre.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung führten nun freilich zu keinem Resultat, welches geeignet wäre, die Ursachen jener Abweichungen auch nur in dem vorliegenden Falle in einwandfreier Weise aufzuzeigen, dürften indess doch geeignet sein, einen Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe zu liefern.

Wie nämlich die Untersuchungen von A. W. Hofmann²³⁾, Hollemann²⁴⁾, Henry²⁵⁾, Ladenburg²⁶⁾, Griess und Caro²⁷⁾, Rudolph²⁸⁾ u. a. an verschiedenen Diaminen gezeigt haben, wirkt die salpetrige Säure auf Amidoverbindungen nicht immer in dem Sinne, dass mit Wasser in die entsprechenden Phenole umsetzbare Diazoverbindungen, sondern andere, beständige, stickstoffhaltige Producte entstehen. Nach Ladenburg²⁹⁾ und Nietzki³⁰⁾ ist die Einwirkung des genannten Agens auf die Diamine der Ortho- und Metareihe insofern charakteristisch, als bei den ersteren immer nur je ein Molekül in Reaction tritt unter Bildung von Verbindungen, die Griess³¹⁾

²³⁾ Liebig's Ann. 115, 249.

²⁴⁾ Zeitschr. f. Ch. 1865, 557.

²⁵⁾ Berichte 5, 200.

²⁶⁾ Berichte 8, 1209; 9, 219.

²⁷⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 278.

²⁸⁾ Berichte 12, 1296.

²⁹⁾ Berichte 9, 219.

³⁰⁾ Berichte 12, 2237.

³¹⁾ Berichte 15, 1878.

unter dem Namen Azimidoverbindungen zusammenfasst, während bei den letzteren stets je zwei Moleküle zu Körpern, welche dem Phenylenbraun analog constituirt sind, zusammentreten. Die Paradiamine hingegen lassen sich nach Nietzki³²⁾ analog den Monaminen in Diazoverbindungen verwandeln. Nach einem etwas modificirten Verfahren gelingt es indess auch, wie Griess³³⁾ gezeigt hat, die Metadiamine in Diazoverbindungen überzuführen.

Es sind indess auch Fälle bekannt geworden, wo die Griess'sche Reaction auf substituirte aromatische Monamine, namentlich aber auf Mono- und Diamidophenole resp. deren Aether angewandt, nicht in dem erwarteten Sinne verlief, wenigstens konnte aus dem Reactionsproduct durch Kochen mit Wasser das entsprechende Phenol nicht gewonnen werden. Ausser den bereits oben erwähnten vergeblichen Versuchen, in dem Amidodimethylhydrochinon die Amidogruppe mittelst der Griess'schen Reaction durch ein Hydroxyl zu ersetzen, ist noch anzuführen, dass auch Wroblewski³⁴⁾ aus einigen substituirten Diazotoluolen beim Kochen mit Wasser keine Oxytoluole, sondern substituirte Kohlenwasserstoffe erhielt. Liebermann³⁵⁾ beobachtete nach dem Kochen des Productes der Einwirkung der salpetrigen Säure auf β -Amidonaphtol nur eine harzige Masse, Post³⁶⁾ konnte bei derselben Reaction mit o-p-Diamidophenol lediglich eine vollständige Zersetzung des letzteren constatiren. Nietzki³⁷⁾ gelang es weder von dem Tetraoxäthyldiamidodiphenyl, noch von einem Diamidodiäthyl-

³²⁾ l. c.

³³⁾ Berichte 19, 317.

³⁴⁾ Berichte 7, 1061.

³⁵⁾ Liebig's Ann. 183, 235.

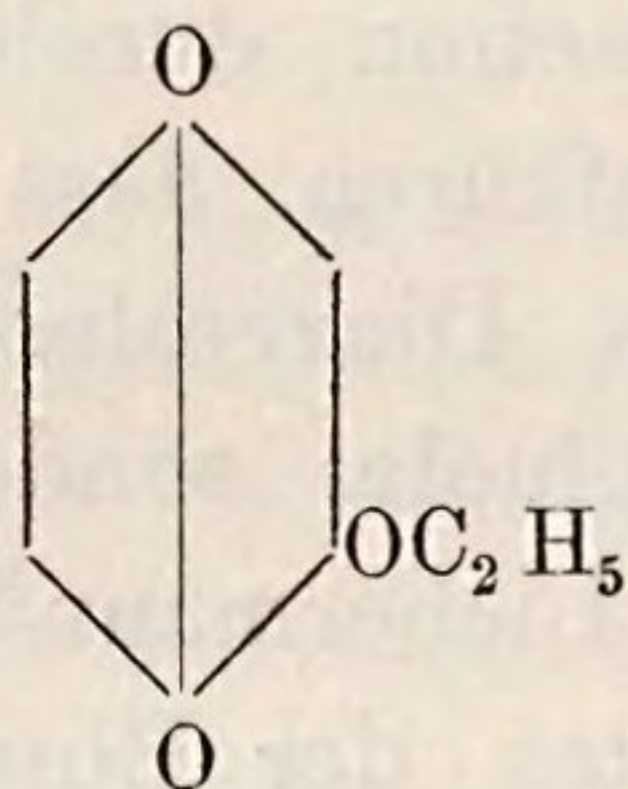
³⁶⁾ Liebig's Ann. 205, 68.

³⁷⁾ Liebig's Ann. 215, 146 u. 150; Berichte 12, 41.

hydrochinon zu den entsprechenden Phenolen zu gelangen. Auch führten die Versuche von Baessler³⁸⁾ mit dem Tetramethoxydiamidodiphenyl ebensowenig zu dem gewünschten Resultat, als die neuerdings von Nietzki und Preusser³⁹⁾ mit einem Diamidohydrochinon angestellten.

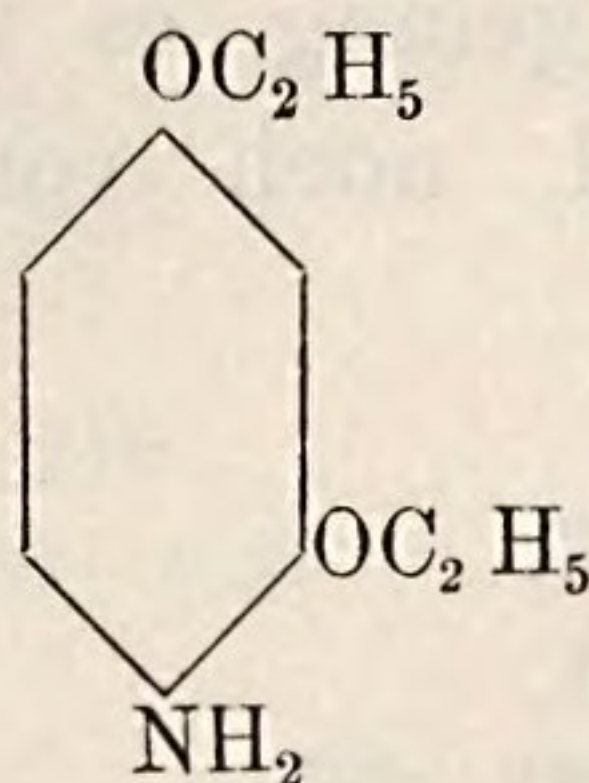
Über die entsprechenden, von mir ausgeführten Versuche mit dem Para- und Orthoamidodiätylresorcin wird im Folgenden ausführlich berichtet werden.

Wie im Nachfolgenden gleichfalls gezeigt werden wird, gelang es im Laufe der Untersuchung dennoch, einen Weg zu finden, welcher die leichte Darstellung der gewünschten Derivate des Oxyhydrochinons ermöglichte. Durch ein geeignetes Oxydationsverfahren gelang es nämlich aus dem Paraamidodiäthylresorcin ein Aethoxychinon darzustellen, welches die charakteristischen Eigenschaften der s. g. Parachinone, welche die Chinonsauerstoffatome in der Parastellung zu einander enthalten, besitzt und welchem daher unzweifelhaft die Constitution



zukommt.

Die Möglichkeit der Entstehung dieses Chinons aus Amidodiäthylresorcin beweist zugleich, dass dem letzteren Körper die Constitution



³⁸⁾ Berichte 17, 2129; Inaug.-Dissert. Berlin 1886, 83.

³⁹⁾ Berichte 19, 2247.

zugeschrieben werden muss, wodurch mithin auch die Annahme, dass das Benzolazoresorcin den Diazoest in der Parastellung zu einem Hydroxyl enthalte, ihre Bestätigung findet.

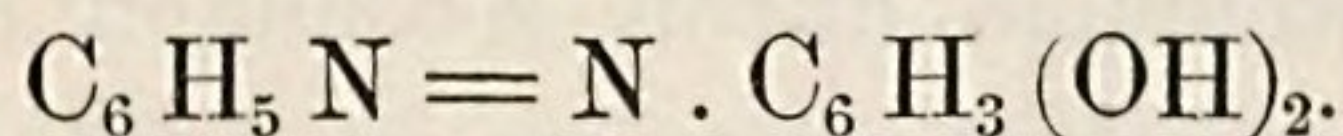
Aus diesem Aethoxychinon aber konnte nun mit Leichtigkeit das entsprechende Aethoxyhydrochinon und aus diesem endlich durch Aethylirung das Triaethoxyhydrochinon gewonnen werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Privatdocenten Dr. W. Will habe ich, ausgehend vom Parabenzolazoresorcin, die nachfolgende Untersuchung, deren Hauptziel von vorne herein dahin ging, zu Derivaten des Oxyhydrochinons zu gelangen, nach den angedeuteten Richtungen durchgeführt.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Parabenzolazoresorcin wurde dasselbe Verfahren, welches die oben genannten Forscher, mit nur geringen Abweichungen von einander, beobachteten, im Wesentlichen beibehalten.

Parabenzolazoresorcin.



Eine Lösung von 200 g Resorcin in circa 2 Liter Wasser wurde mit einer solchen von 169 g Anilin, 154,5 g Kaliumnitrit und wenig mehr Salzsäure, als zur Lösung des Anilins und zur Infreiheitsetzung der salpetrigen Säure erforderlich war, nach der Verdünnung auf ca. 2—2½ Liter, unter Eiskühlung gemischt. Die 10—15

Minuten sich selbst überlassene, braungefärbte, erforderlichen Falles inzwischen filtrirte Mischung wurde dann mit einer Lösung von essigsaurem Natron im Überschuss versetzt, worauf die Farbstoffbildung unter Ausscheidung eines rothen, voluminösen Niederschlages fast augenblicklich erfolgt. Das von der Mutterlauge befreite Rohproduct wurde in verdünntes Alkali eingetragen, wobei die Disazoverbindungen grösstentheils ungelöst bleiben, und der nach dem Filtriren wieder ausgefällte, getrocknete und fein gepulverte Farbstoff einige Stunden mit kaltem Alkohol digerirt. Dabei löst sich das Benzolazoresorcin leicht auf, während noch kleine Mengen von Disazoverbindungen zurückbleiben. Die durch die Wiedergewinnung des grössten Theils des angewandten Alkohols concentrirte Lösung wurde in viel Wasser gegossen, der Niederschlag abgepresst und in gelinder Wärme getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff soll nach den bisherigen Erfahrungen aus reinem Parabenzolazoresorcin bestehen. Bei der alsbald zu beschreibenden Aethylirung hat sich indess gezeigt, dass die soweit gereinigte Substanz noch ein Isomeres in kleiner Menge enthält.

Das reine Parabenzolazoresorcin kann leicht erhalten werden, indem man die heissgesättigte Lösung des Farbstoffs in absolutem Alkohol mit der erforderlichen Menge von concentrirtem alkoholischem Kali versetzt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, aus welchem durch Absaugen das reine Kalisalz des Parabenzolazoresorcins in schönen, rothen Nadeln, die an der Luft leicht Kohlensäure anziehen, erhalten wird. Das Salz löst sich leicht in Wasser mit hellorangerother Farbe. Die fast schwarze Mutterlauge enthält neben einer nicht unbeträchtlichen Menge von Parabenzolazoresorcinkalium das leicht lösliche Kalisalz der isomeren Verbindung, durch dessen Gegenwart in

dem Rohproduct die tief dunkelbraune Färbung der alkalischen und alkoholischen Lösung des letzteren bedingt zu werden scheint.

Aus der hell rothgelb gefärbten, wässerigen Lösung des Kalisalzes fällen Säuren den reinen Farbstoff vollständig wieder aus. Nach dem Abpressen und Trocknen erhält man das reine Parabenzolazoresorcin in feinen, kurzen, dunkelrothen Nadelchen, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung mit Wasser fällt und einige Zeit sich selbst überlässt. Dieselben schmelzen bei 170° . Löst man dagegen eine kleine Quantität dieses Farbstoffs in einer grossen Menge eines sehr verdünnten, heissen, etwa 35—40 procentigen Alkohols auf (circa 3 g in $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter) und lässt langsam erkalten, so erhält man lange, rothgelbe, feine, die ganze Flüssigkeit durchsetzende Nadeln, welche genau bei 161° schmelzen. Die eine Modification lässt sich durch veränderte Krystallisationsbedingungen beliebig oft in die andere überführen, vorausgesetzt, dass man den Farbstoff in ganz reinem Zustande hat. Anderenfalls resultiren Gemische beider Modificationen, deren Schmelzpunkt zwischen 161° und 170° schwankt. In den verschiedenen Abhandlungen über diesen Körper sind stets verschiedene Schmelzpunkte für denselben angegeben worden. So fanden Baeyer und Jäger 166° , Typke 161° , Wallach 161° , Wallach und Fischer 167° — 168° , Meyer und Kreis 165° , Liebermann und Kostanecki 168° .

Diese Widersprüche finden in dem vorstehend beschriebenen Verhalten des Körpers ihre Lösung. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2970 g Substanz lieferten 0,7323 g Kohlensäure und 0,1302 g Wasser.

0,2542 g Substanz gaben 30 ccm Stickstoff bei $22,5^{\circ}\text{C}$. und 756,75 mm Druck.

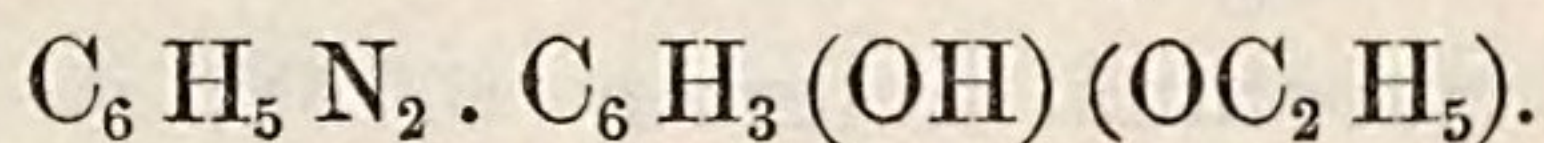
	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$:		I.	II.
C_{12}	144	67,28	67,23	— pCt.
H_{10}	10	4,67	4,84	—
N_2	28	13,08	—	13,25
O_2	32	14,97	—	—
	214	100,00		

Die Angabe von Typke⁴⁰⁾, dass das Parabenzolazoresorcin in Wasser ganz unlöslich sei, bestätigt sich nicht. Ein Liter siedenden Wassers nimmt etwa $1\frac{1}{2}$ —2 g des Körpers auf und scheidet während des Erkalten den weitaus grössten Theil in feinen, verfilzten, rothgelben Nadeln wieder ab. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure noch ein nicht unerheblicher Rest.

Aethylirungsproducte des Parabenzolazoresorcins.

Zur Aethylirung wurde der von den Disazoverbindungen zwar befreite, aber noch nicht durch das Kalisalz gereinigte Farbstoff verwandt. 100 g Benzolazoresorcin wurden mit 107,5 g Jodäthyl und 52,3 g Kalihydrat in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct besteht aus einem Gemenge von wenig noch unverändertem Farbstoff, einem vorherrschenden Mono- und dem Diäthyläther desselben, sowie aus kleinen Mengen der Aether des isomeren Orthobenzolazoresorcins.

Parabenzolazomonoäthylresorcin.



Zur Reingewinnung des Monoäthyläthers befreit man die beim Erkalten des Reaktionsgemisches reichlich sich

⁴⁰⁾ l. c.

ausscheidenden Krystallnadeln durch Absaugen von der Mutterlauge, wäscht das Jodkalium mit Wasser aus und krystallisirt zwei- bis dreimal aus siedendem Alkohol, in welchem sie in der Kälte schwer löslich sind, um. Auf diese Weise erhält man den Körper in prachtvollen, langen, glänzenden, derben Krystallen, welche bei 87° schmelzen, leicht löslich sind in heissem, schwer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung kann der Körper in langen, wohlausgebildeten, dem Alizarin ähnlichen Krystallen gewonnen werden. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

I. 0,2797 g Substanz lieferten 0,7120 g Kohlensäure und 0,1540 g Wasser.

II. 0,2509 g Substanz gaben 27 ccm Stickstoff bei 23° C. und 756,75 mm Druck.

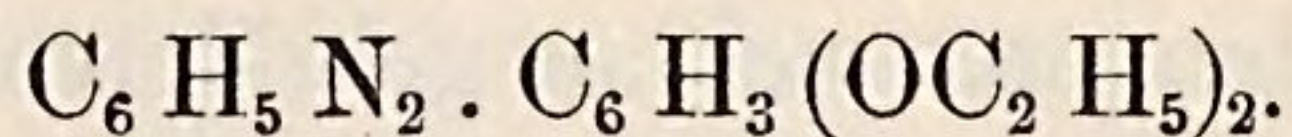
Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OH)(OC_2H_5)$:			I.	II.
C_{14}	168	69,42	69,39	— pCt.
H_{14}	14	5,78	6,11	—
N_2	28	11,57	—	12,05
O_2	32	13,23	—	—
	242	100,00		

Die Farbe der Substanz ist roth, aber mit entschieden gelber Nuance. Sie ist im Gegensatz zu dem ursprünglichen Farbstoff nur sehr schwer löslich in verdünntem Alkali, fast garnicht in concentrirtem und lässt sich dieser Lösung fast vollständig durch Schütteln derselben mit Aether wieder entziehen. Es ist daher ausserordentlich schwierig, dieselbe von dem gleichzeitig gebildeten Diäthyläther durch Schütteln der ätherischen Lösung des Gemisches mit verdünntem Alkali abzutrennen. Auch durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig kann der Diäthyläther nur unter grossen Verlusten rein gewonnen werden.

Durch Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, wird der Körper sehr leicht in Anilin und das weiter unten zu beschreibende Amidomonoäthylresorcin gespalten.

Ein zweites nach der Theorie mögliches Monoäthylderivat des Parabenzolazoresorcins wurde nicht beobachtet.

Parabenzolazodiäthylresorcin.



Die eben beschriebene Schwierigkeit bei der Reinigung dieses Körpers kann mit Leichtigkeit dadurch umgangen werden, dass man das Product der ersten Aethylirung nach der Entfernung des Jodkaliums noch einmal mit der Hälfte der angegebenen Mengen Jodäthyl und Kalihydrat derselben Operation unterwirft. Man erhält so ein fast reines Diäthylproduct, welches sich, wenn nicht zuviel Alkohol zur Lösung angewandt wurde, beim Erkalten des Reactionsgemisches in Krystallen ausscheidet und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol völlig rein erhalten wird, während eine kleine Menge des gleichzeitig entstandenen Diäthylderivates des isomeren Farbstoffs in den Mutterlaugen verbleibt. Die Verbindung krystallisirt in gelbrothen Nadeln, deren Farbe noch mehr zum Gelb hinneigt, als die des Monoäthyläthers. Mit der Zahl der eintretenden Aethylgruppen nimmt also die Färbekraft ab. Der Körper schmilzt bei $70,5^\circ$, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser und wässerigem Alkali. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird er in Anilin und Amidodiäthylresorcin zerlegt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2634 g Substanz lieferten 0,6844 g Kohlensäure und 0,1594 g Wasser.

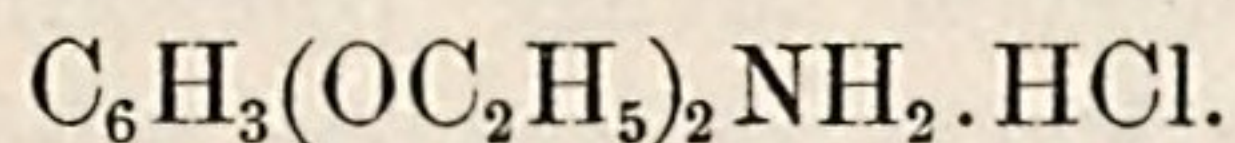
II. 0,2602 g Substanz gaben 24,26 ccm Stickstoff bei 23° C. und 756.2 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$:			I	II
C_{16}	192	71,11	70,86	— pCt.
H_{18}	18	6,66	6,72	—
N_2	28	10,37	—	10,60
O_2	32	11,86	—	—
	270	100,00		

Es wurde bereits erwähnt, dass unter den Producten der Aethylirung des nur oberflächlich gereinigten Benzolazoresorcins sich noch die Aethylderivate eines Isomeren desselben vorgefunden haben. Um aber den Zusammenhang des Folgenden mit dem Vorhergehenden nicht zu stören, erscheint es zweckmässig, diese Körper nebst ihren Derivaten weiter unten im Zusammenhang zu behandeln.

Reduction des Parabenzolazodiäthylresorcins.

Amidodiäthylresorcinchlorhydrat.



Das reine Parabenzolazodiäthylresorcin (10 g) wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und in eine auf dem Wasserbade erhitzte Lösung von 16,6 g Zinnchlorür in überschüssiger, concentrirter Salzsäure vorsichtig einfließen gelassen. Es tritt augenblicklich Entfärbung der Farbstofflösung ein. Die wasserklare Flüssigkeit wird zur Verjagung des Alkohols und des Überschusses von Salzsäure eingedampft. Das Gemisch der Zinndoppelsalze von Anilin und Amidodiäthylresorcin, welche nicht von einander getrennt werden konnten, wird in viel Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Während das Zinndoppelsalz des Amidodiäthylresorcins durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert wird,

ist die nach der Entfernung des Schwefelzinns erhaltene Lösung des Chlorhydrats äusserst leicht oxydirbar. Es erwies sich daher als zweckmässig, die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung der Chlorhydrate des Anilins und der neuen Base entweder sogleich mit pulverigem kohlensaurem Natron zu fällen und das Basengemisch mit Aether auszuschütteln, oder die Flüssigkeit zunächst im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom auf ein kleineres Volumen einzudampfen. Man suspendirt darauf den fast farblosen, öligen Rückstand, welcher nach der Vertreibung des Aethers hinterbleibt, in reinem Wasser und treibt das bei weitem flüchtigere Anilin im Wasserdampfstrom ab, bis einige Tropfen des Destillates mit Chlorkalklösung nicht mehr eine tiefviolette, sondern eine mehr rosenrothe Färbung annehmen. Man nimmt dann das zurückgebliebene, nur wenig braungefärbte Oel neuerdings mit Aether auf und erhält nach dem Verjagen desselben die neue Base in fast reinem Zustande. Da sich dieselbe an der Luft indess bald stark bräunt und zum Theil zersetzt, so übergiesst man das anilinartige Oel zweckmässig mit der hinreichenden Menge concentrirter Salzsäure, worauf die ganze Masse zu schönen, nur wenig gefärbten Krystallen des Chlorhydrates, die im Wasser äusserst leicht löslich sind, erstarrt. Das in gelinder Wärme bei Vermeidung von Luftzug getrocknete Salz lässt sich beliebig lange aufbewahren. Es ist unlöslich in Aether, wird aber von Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen. In der Mutterlauge verbleiben indess wegen der grossen Löslichkeit des Chlorhydrats, welche der des salzsauren Anilins nur wenig nachsteht, immerhin noch ansehnliche Mengen der Base zurück, welche wegen der leichten Zersetzlichkeit der wässerigen Lösung durch Eindampfen nur schwer erhalten werden können. Es erwies sich daher als zweckmässig, dieselbe nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, mit kohlensaurem

Natron zu fällen, die mit Aether ausgeschüttelte Base zur Vertreibung eines kleinen Restes von Anilin mit Wasserdämpfen zu behandeln und sie in analoger Weise in das Chlorhydrat überzuführen. Auch empfiehlt es sich, das in beiden Fällen übergegangene Anilin noch ein zweites Mal der Destillation mit Wasserdämpfen zu unterwerfen, wobei ebenfalls noch kleine Mengen der reinen Base hinterbleiben.

Um indess langwierige Operationen zu umgehen, verfuhr man auch so, dass die ätherische Lösung der Gesamtmenge der vom Anilin befreiten Base vorsichtig mit Kalihydrat getrocknet und dann mit trockenem Salzsäuregas gefällt wurde. Man erhält so das Chlorhydrat als grauweisses, krystallinisches Pulver. Ist der Aether oder das Salzsäuregas hingegen nur unvollständig getrocknet, so wird der grösste Theil der Base durch Oxydation unter Blau- bis Schwarzfärbung zerstört.

Man gewinnt nach beiden Methoden gleich zusammengesetzte Chloride, welche aber auffallender Weise in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten Abweichungen von einander zeigen. Das aus Aether gefällte Salz erweist sich nämlich als in mancher Beziehung unbeständiger. Es oxydirt sich viel leichter an feuchter Luft, seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid augenblicklich tief blau gefärbt, Silbernitratlösung wird sogleich unter Spiegelbildung reducirt. Alles dieses gilt zwar auch von der zweiten Modification, jedoch in weit geringerem Maasse. Der Hauptunterschied aber ist, dass die aus Aether erhaltene Modification mit Platinchlorid nur eine tief braunschwarze Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit braune, amorphe Massen abscheiden, erzeugt, während die andere ein schönes Platindoppelsalz liefert. Beim Übergiessen der freien Base mit Salzsäure erhält man gewöhnlich ein Gemisch beider Modificationen. Sehr rein kann man die beständigere derselben

durch Eindampfen der wässerigen, schwach sauren Lösung im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom auf ein geringes Volumen oder durch Umkrystallisation aus wenig mässig verdünnter, heisser Salzsäure gewinnen. Man erhält so farblose, derbe, metallglänzende Nadeln, während die andere, weniger beständige Form immer nur als graues, krystallinisches Pulver gewonnen werden konnte. Beide Modificationen lassen sich durch veränderte Krystallisationsbedingungen leicht in einander überführen. Löst man die beständigere Form in wenig concentrirter Salzsäure und kühlt schnell ab, so scheidet sich das graue Pulver der zweiten, leichter veränderlichen aus. Beide Formen schmelzen bei 198° . Zur Unterscheidung sei die stabilere, ein Platindoppelsalz liefernde Modification mit α , die andere mit β bezeichnet. Die Analyse ergab:

I. 0,2624 g der α -Verbind. lieferten 0,1724 g Chlorsilber.

II. 0,2816 g der β -Verbind. gaben 0,1842 g Chlorsilber.

III. 0,2340 g der α -Verbind. lieferten 13 ccm Stickstoff bei $10,5^{\circ}$ C. und 765,6 mm Druck.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2.HCl$:	α -Verb.	β -Verb.
Cl 16,32	16,23	16,15 pCt.
N 6,43	6,68	—

Das Platindoppelsalz der α -Verbindung bildet grüngelbe Nadeln, welche bei $169,5^{\circ}$ schmelzen und, dem Lichte ausgesetzt, sich schnell rein gelb färben. Die Substanz krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser. Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab die folgenden Zahlen:

- I. 0,2996 g Substanz lieferten 0,0730 g Platin
- II. 0,2384 g Substanz gaben 0,0578 g Platin
- III. 0,2416 g Substanz lieferten 0,0104 g Wasser

Berechnet		Gefunden:		
für $(C_{10}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:		I.	II.	III.
Pt	24,41	24,36	24,24	— pCt.
H ₂ O	4,43	—	—	4,30 „

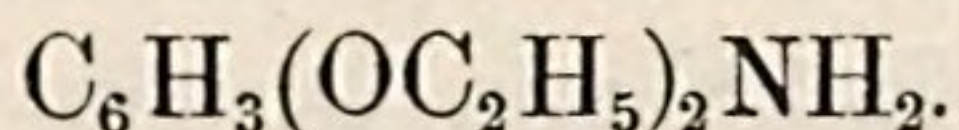
Die wasserfreie, bis zu constantem Gewicht bei 100° getrocknete Verbindung ergab:

0,2312 g Substanz lieferten 0,0590 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{10}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$:		
Pt	25,54	25,51 pCt.

Die über die beiden Modificationen der Chlorhydrate mitgetheilten Beobachtungen stehen in der chemischen Litteratur nicht vereinzelt da. Ein ganz analoges Verhalten haben R. Nietzki und O. N. Witt⁴¹⁾ bei dem Chlorhydrat des Ortho-Diamidodiphenylamins beobachtet. Auch hier giebt dieselbe Base zwei gleichzusammengesetzte Chlorhydrate, von denen das eine leichter oxydirbar ist, als das andere, das eine ein Platindoppelsalz liefert, während die Lösung des anderen durch dies Reagens nur eine rothe Farbe annimmt.

Amidodiäthylresorcin.



Zur Isolirung der reinen freien Base wurde eine Lösung des reinen Chlorhydrats mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Durch Abkühlen in Eis erhält man dann nach einiger Zeit den weissen, milchigen Niederschlag in schönen, breiten Krystallnadeln, welche bei 32° schmelzen. Man saugt schnell ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser. Die Krystalle färben sich an der Luft schnell dunkelbraun, lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig

⁴¹⁾ Berichte 12, 1403.

und sind nur wenig löslich in siedendem Wasser, mit dessen Dämpfen sie sich, nicht eben leicht, verflüchtigen. Chlorkalklösung färbt eine Suspension des Körpers in Wasser hellrosa, bei Gegenwart von Spuren von Anilin indessen rothviolett, so dass diese Reaction zur Beurtheilung der Reinheit der auf dem beschriebenen Wege gewonnenen Substanz vortreffliche Dienste leistet. Eisenchlorid färbt die wässerigen Lösungen der Salze der Base, je nachdem die leichter veränderliche oder die stabilere Modification vorliegt, entweder augenblicklich oder nach kurzer Zeit tief blau. Nach einigem Stehen scheidet sich ein violettblauer, krystallinischer Niederschlag ab, über dessen Zusammensetzung und Eigenschaften weiter unten berichtet werden wird. Durch geeignete Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure geht die Substanz in Aethoxychinon über. Der Siedepunkt der Base, welche im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom fast unzersetzt destillirt, wurde bei $250-252^{\circ}$ gefunden. Die Analyse lieferte die folgenden Zahlen.

I. 0,2388 g Substanz gaben 0,5800 Kohlensäure und 0,1838 g Wasser.

II. 0,2382 g Substanz gaben 17,5 ccm Stickstoff bei $23,25^{\circ}$ C. und 756,8 mm Druck.

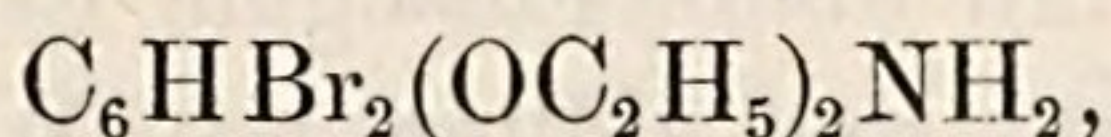
Berechnet			Gefunden:		
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2$:			I	II	pCt.
C ₁₀	120	66,29	66,24	—	
H ₁₅	15	8,28	8,55	—	
N	14	7,73	—	8,22	
O ₂	32	17,70	—	—	
	181	100,00			

Das Amidodiäthylresorcin ist, ähnlich dem Anilin, eine starke Base. Die Salze desselben mit Mineralsäuren, sowie mit Oxalsäure und Weinsäure sind sämmtlich in Wasser ausserordentlich leicht löslich und ihre Lösungen

leicht oxydirbar. Aus diesem Grunde konnte auch das schwefelsaure Salz, welches in ganz feinen, seideglänzenden Nadeln anschießt, nicht ganz analysenrein erhalten werden.

Die Base wurde näher characterisirt durch die Darstellung einiger Derivate.

Bibromamidodiäthylresorcin,



entsteht beim Vermischen einer Lösung von überschüssigem Brom in Eisessig mit einer ebensolchen Lösung des trockenen Chlorhydrats der Base bei gewöhnlicher Temperatur. Man verdampft in gelinder Wärme in einem flachen Gefäß zur Trockne, löst den krystallinischen Rückstand in verdünntem Alkohol, versetzt mit Alkali und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser füllt sich die ganze Flüssigkeit schnell mit einem Krystallbrei an.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schwach bräunlich gefärbten, glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Die Verbindung ist gegen schwache Oxydationsmittel, z. B. gegen Eisenchlorid völlig unempfindlich. Alkoholische Kalilauge greift sie nicht an; mit Säuren bildet sie schön krystallisirende Salze, von denen das Chlorhydrat in Wasser schwer löslich ist. Durch Natriumbichromat und Schwefelsäure werden ihre Salze leicht zu einem in gelben Nadeln krystallisirenden Chinon oxydirt. Salpetrige Säure verwandelt ihre Salze in die Diazoverbindung, welche mit Resorcin und Alkali eine carminroth gefärbte Lösung giebt, aus der Säuren einen Azofarbstoff füllen. Platinchlorid giebt ein schönes Doppelsalz. Die Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2556 g Substanz gaben 0,2819 g Bromsilber.

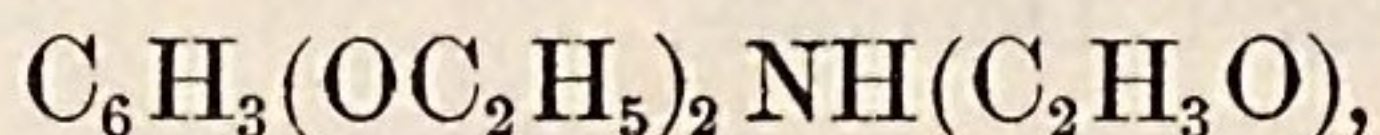
Berechnet
für $C_6HBr_2(OC_2H_5)_2NH_2$:

Br 47,19

Gefunden:

46,93 pCt.

Acetamidodiäthylresorcin,



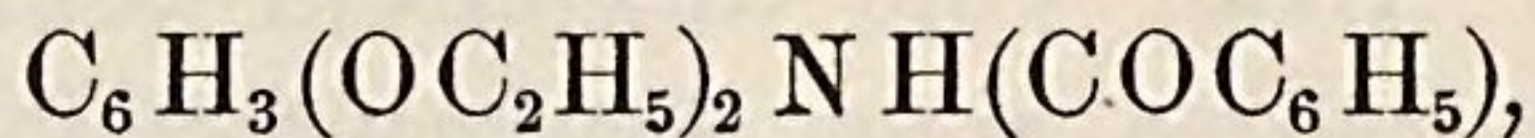
entsteht durch gelindes Erwärmen des trockenen Chlorhydrats der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, bis alles gelöst ist, und Fällen mit Wasser, wobei die Substanz sich in Krystallnadeln abscheidet, welche aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Der Körper bildet in diesem Zustande lange, weisse, asbestartige, sehr beständige Nadeln, welche von schwachen Oxydationsmitteln, sowie von salpetriger Säure in Eisessiglösung nicht angegriffen werden und bei $120,5^{\circ}$ schmelzen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,2386 g Substanz lieferten 0,5618 gr Kohlensäure und 0,1662 g Wasser.

II. 0,2252 g Substanz gaben 12,75 ccm Stickstoff bei $14^{\circ}C$. und 748 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(C_2H_3O)$:			I	II
C ₁₂	144	64,57	64,20	—
H ₁₇	17	7,62	7,71	—
N	14	6,27	—	6,55
O ₃	48	21,54	—	—
	223	100,00		

Benzoylamidodiäthylresorcin,



wird erhalten durch Erwärmen des Chlorhydrats mit überschüssigem Benzoylchlorid, bis das Salz in Lösung gegangen ist. Man verjagt das unveränderte Benzoyl-

chlorid mit Wasserdämpfen, wäscht das zurückbleibende dickflüssige Product mit verdünntem Alkali, löst in wenig heissem Alkohol, giesst von dem schwerlöslichen, krystallinischen Rückstande ab und erhält so beim Erkalten lange, weisse, glanzlose Krystallnadeln, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt der wohlcharacterisirten, beständigen Substanz liegt bei $113,5^{\circ}$. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2240 g Substanz gaben 0,5878 g Kohlensäure und 0,1384 g Wasser.

II. 0,2082 g Substanz gaben 9,5 ccm Stickstoff bei 14° C. und 748 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(COC_6H_5)$:			I	II
C_{17}	204	71,57	71,56	— pCt.
H_{19}	19	6,66	6,86	—
N	14	4,91	—	5,28
O_3	48	16,86	—	—
	285	100,00		

Der in Alkohol schwer lösliche Rückstand wurde aus viel siedendem Alkohol, dann aus Eisessig durch Fällen mit Wasser umkrystallisirt und in kleinen, glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten. Er ist wahrscheinlich das Dibenzoylproduct der Base. Der Schmelzpunkt wurde bei 171° gefunden. Eine Stickstoffbestimmung konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,2126 g Substanz lieferten 0,5732 g Kohlensäure und 0,1282 g Wasser.

II. 0,1758 g Substanz gaben 0,4750 g Kohlensäure und 0,1056 g Wasser.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N(COC_6H_5)_2$:			I	II
C_{24}	288	74,03	73,51	73,68 pCt.
H_{23}	23	5,91	6,67	6,67
N	14	3,79	—	—
O_4	64	16,47	—	—
	389	100,00		

Anwendung der Griess'schen Reaction auf das Paraamidodiäthylresorcin.

Wie bereits ausgeführt wurde, zielte der erste Plan dieser Arbeit nun darauf hinaus, in der vorbeschriebenen Base mittelst der Griess'schen Reaction die Amidogruppe durch ein Hydroxyl zu ersetzen. Es hat sich hierbei aber dieselbe Schwierigkeit gezeigt, welche bereits einer ganzen Reihe von Forschern bei den Versuchen, Amidogruppen durch Hydroxyle zu ersetzen, theils beim Arbeiten mit Diaminen, theils mit Amidophenolen und deren Aethern begegnet ist. Es gelang zwar die Diazoverbindung in fast reinem Zustande zu isoliren, allein die Zersetzung derselben mit Wasser verläuft anders wie beim Diazobenzol, das erwartete Diäthyloxyhydrochinon konnte aus den Zersetzungsproducten nicht isolirt werden.

Die diesbezüglichen Versuche werden im Folgenden mitgetheilt werden.

Lässt man auf eine in Eis gekühlte saure Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Amidodiäthylresorcin (5 g Chlorhydrat) eine wässrige Lösung von Natriumnitrit (1,5 g) einwirken, so färbt sich die ganze Flüssigkeit momentan tief blau, welche Farbe indess schnell einem schmutzigen Dunkelbraun Platz macht. Nach dem Verdünnen und Erhitzen entweicht Stickstoff, während sich neben verhältnissmässig geringen Mengen eines

eigenthümlich riechenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles braune, harzige Massen in reichlicher Menge abscheiden. Letztere lösen sich zum Theil in Alkali. Die alkaliunlösliche Hauptmenge, aus der kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte, wird von concentrirter Schwefelsäure leicht mit tief blauer Farbe aufgenommen. Schüttelt man die saure Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung sich vollzog, so lange sich noch etwas löst, mit Aether und übersättigt nach der Entfernung desselben und nach dem Verjagen des in der Flüssigkeit aufgelösten Aethers die klare Lösung mit Alkali, so erhält man unter Gasentwicklung eine neue Menge des vorhin erwähnten flüchtigen Oeles und des Harzes, so dass angenommen werden muss, dass ein Theil der organischen Substanz als eigenthümliche Base an die Säure gebunden war.

Aus der in Alkali löslichen Substanz konnten durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Kalkwasser oder Bleiacetat und Wiederausfällen der gelösten organischen Materie nur ganz geringe Mengen eines aus ganz verdünntem Alkohol in feinen Blättchen krystallisirenden Körpers, welcher constant bei $54,5^{\circ}$ schmilzt und sich in viel Wasser auflöst, isolirt werden. Durch Zusatz einer geringen Menge Zinnchlorür zu der Lösung des Amidodiäthylresorcins in überschüssiger verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wurde die Verharzung zwar aufgehoben, aber es konnte auch hier nach der Zersetzung mit Wasser ausser dem neutralen flüchtigen Oel kein einheitliches Product erzielt werden; es fanden sich auch in diesem Falle kleine Mengen der Substanz nach dem Kochen an die Säure gebunden vor.

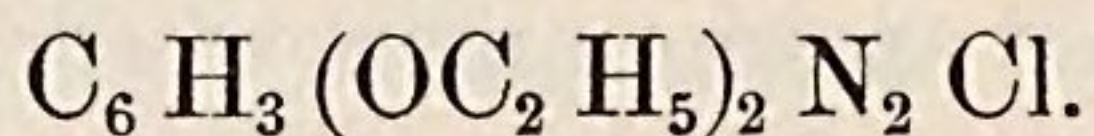
Bezüglich der alkalilöslichen, bei $54,5^{\circ}$ schmelzenden Substanz sei hier noch darauf hingewiesen, dass Mühlhäuser⁴²⁾ bei seinen Versuchen zur Ersetzung der

⁴²⁾ Liebig's Ann. 207, 255.

Amidogruppe im Amidodimethylhydrochinon mittelst der Griess'schen Reaction unter den Zersetzungsproducten der Diazoverbindung mit Wasser gleichfalls Spuren eines in Blättchen krystallisirenden, bei 54° schmelzenden Körpers beobachtete.

Die reine Diazoverbindung, welche nach einem sogleich zu beschreibenden Verfahren erhalten wurde, gab bei der Zersetzung mit Wasser oder verdünnten Säuren mit oder ohne Zusatz von wenig Zinnchlorür oder von anderen schwach reducirend oder oxydirend wirkenden Agentien im Wesentlichen dieselben Producte.

Diazodiäthylresorcinchlorid.



Deutete die Blaufärbung d. h. die Bildung des Chinonanilids, wie die spätere Untersuchung ergab, in der sauren Lösung des Amidodiäthylresorcins durch die salpetrige Säure einerseits darauf hin, dass durch die letztere Oxydation bewirkt, dass die Diazoverbindung vielleicht gar nicht oder nur in geringer Menge gebildet werde, so führte andererseits die Beobachtung, dass Brom auf die wässerige Lösung der Salze der Base lediglich oxydirend wirkt, während in Eisessig ein schönes Bromderivat in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden konnte, zu der Annahme, dass die leichte Oxydation in beiden Fällen durch die Gegenwart von Wasser herbeigeführt werde. Diese wurde namentlich auch gestützt durch die Beobachtung, dass, wie schon erwähnt, trockenes Salzsäuregas auf die nicht völlig wasserfreie ätherische Lösung der freien Base stark oxydirend, bei Abwesenheit des Wassers aber lediglich das unzersetzte Chlorhydrat niederschlagend wirkt.

Man liess daher zunächst in Eisessig, dann in absolutem Alkohol in der Kälte trockene salpetrige Säure

(aus arseniger Säure und Salpetersäure) einwirken und endlich, da der Erfolg auch hier ausblieb, in absolutem Aether. Da das Chlorhydrat der Base von letzterem nicht aufgenommen wird, so ist es zweckmässig, dasselbe fein zu pulvern und unter Umrühren Salpetrigsäureanhydrid darauf wirken zu lassen. Die Substanz bläht sich zunächst stark auf, ohne ihre Farbe zu ändern und sinkt dann, nachdem sie eine hellgrüne Farbe angenommen hat, als eine harte, grobkristallinische Masse zu Boden. An dieser Stelle ist die Operation zu unterbrechen, denn bei fernerem Einleiten von Salpetrigsäuregas verschwindet die Substanz allmählich, indem sie wahrscheinlich in Gestalt von Nitro- oder Nitrosoverbindungen von dem Aether aufgenommen wird. Man wäscht die kristallinische Masse, die nur bei Temperaturen, die 0° wenig übersteigen, beständig ist, mit absolutem Aether, presst zwischen Fliesspapier ab und trocknet über Schwefelsäure. Alle diese Operationen sind in der Kälte auszuführen. Die trockene Substanz ist braun, schmilzt bereits bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung und zeigt, auch bei raschem Erhitzen, keine explosiven Eigenschaften.

Zwei in der Kälte abgewogene Proben des Rohproducts wurden in einem Raume, dessen Temperatur 0° betrug, mit auf diese Temperatur abgekühltem Bleichromat gemischt und jede für sich vorsichtig der Verbrennung unterworfen. Wie unter diesen Umständen zu erwarten stand, gaben die Analysen nur annähernd stimmende Zahlen, aus denen indess, namentlich aus dem Stickstoffgehalt, ersichtlich ist, dass die Diazoverbindung vorlag.

Die Analyse führte zu nebenstehenden Zahlen:

I. 0,2484 g Substanz lieferten 0,4550 g Kohlensäure und 0,1484 g Wasser

II. 0,2554 gr Substanz lieferten 22,75 ccm Stickstoff bei 3° C. und 764,25 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N_2Cl$:			I.	II.
C_{10}	120	52,51	49,95	— pCt.
H_{13}	13	5,68	6,63	—
N_2	28	12,25	—	11,05
Cl	35,5	15,53	—	—
O_2	32	14,03	—	—
	228,5	100,00		

Der Körper löst sich sehr leicht in Wasser mit grünlich gelber Farbe und entwickelt beim Erhitzen mit demselben Stickstoff. Die Zersetzungsproducte hingegen sind dieselben, wie die bereits beschriebenen. Platinchlorid färbt die concentrirte wässrige Lösung zunächst stark dunkelbraun; erst nach einiger Zeit setzen sich geringe Mengen eines sehr unreinen krystallinischen Niederschlags ab. Durch Versetzen mit einer wässrigen Lösung von Resorcin und Uebersättigen mit Alkali entsteht eine tief rothgelb gefärbte Lösung, aus welcher Säuren einen schönen, carminrothen Azofarbstoff fällen, dessen Beschreibung weiter unten gegeben werden wird. Die Reaction ist so scharf, dass auch die geringsten Mengen der Diazoverbindung in wässriger Lösung damit nachgewiesen werden können. Alkalien zersetzen die Lösung des Diazokörpers schon in der Kälte unter Abscheidung braunen Harzes und des neutralen Oeles.

Da das zuletzt erwähnte Zersetzungsproduct bei jeder Zersetzungsoperation, namentlich beim Erhitzen der wässrigen Lösung der Diazoverbindung mit etwas verdünntem Alkali, in kleiner Menge auftrat, so wurde es gesammelt und durch Destillation gereinigt, wobei die geringe Menge Flüssigkeit zwischen 222 — 229° als ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das in einer Kältemischung zwar etwas dickflüssiger wurde, aber

nicht erstarrte, übergang. Es erwies sich als stickstofffrei. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel des Diäthylresorcins stimmen.

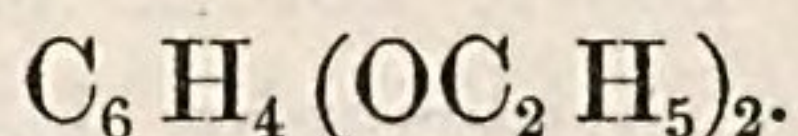
I. 0,2582 g Substanz lieferten 0,6788 g Kohlensäure und 0,1972 g Wasser.

II. 0,2028 g Substanz gaben 0,5342 g Kohlensäure und 0,1576 g Wasser.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$:			I	II
C_{10}	120	72,28	71,69	71,83 pCt.
H_{14}	14	8,43	8,48	8,63
O_2	32	19,29	—	—
	166	100,00		

Zum Vergleiche mit diesem Körper wurde das zuerst von Barth und Senhofer⁴³⁾ beschriebene Diäthylresorcin dargestellt.

Diäthylresorcin.



15 g Resorcin wurden mit 15,2 g Kalihydrat und 42,4 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Das von dem in verdünntem Alkali schwerlöslichen Monoäthylresorcin nur sehr schwer ganz zu befreiende Reactionsproduct wurde nach der Entfernung des Jodkaliums noch einmal mit der Hälfte der angegebenen Mengen Jodäthyl und Aetzkali der Aethylierung unterworfen. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterblieb ein Oel, welches in Aether aufgenommen und einige Zeit mit verdünntem Alkali geschüttelt wurde. Der vom Aether getrennte Rückstand wurde dann getrocknet und fractionirt, wobei die weitaus grösste Menge

⁴³⁾ Liebig's Ann. 164, 122.

zwischen 228 und 230° C. als farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit übergang. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0,2364 g Substanz lieferten 0,6250 g Kohlensäure und 0,1874 g Wasser.

Berechnet			Gefunden:
für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$:			
C ₁₀	120	72,28	72,37 pCt.
H ₁₄	14	8,43	8,79
O ₂	32	19,29	—
	166	100,00	

Der Körper ist ausserordentlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, wird in einer Kältemischung dickflüssig, aber nicht fest und besitzt einen höchst charakteristischen, unangenehmen Geruch. Der Siedepunkt wird von Barth und Senhofer ⁴⁴⁾ zu 235—236° angegeben, konnte indess bei sorgfältigster Fractionirung immer nur als zwischen 228—230° liegend beobachtet werden.

Salpetrige Säure, sowie solche enthaltende Salpetersäure wirken auf die ätherische Lösung der Substanz unter lebhafter, bald verschwindender Grünfärbung der Lösung ein. Eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid greift das Oel nicht an.

Alle diese Eigenschaften, namentlich auch der nicht zu verkennende Geruch kommen dem oben beschriebenen, bei der Zersetzung der Diazoverbindung erhaltenen, neutralen Oele in demselben Maasse zu, so dass über die Identität beider kein Zweifel aufkommen konnte.

Die Beobachtung, dass bei der Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser oder verdünnten Säuren stets eine kleine Menge der organischen Substanz als an die vorhandene Säure gebunden sich vorfand, führte zu der Vermuthung, dass durch irgend welche reducirend wir-

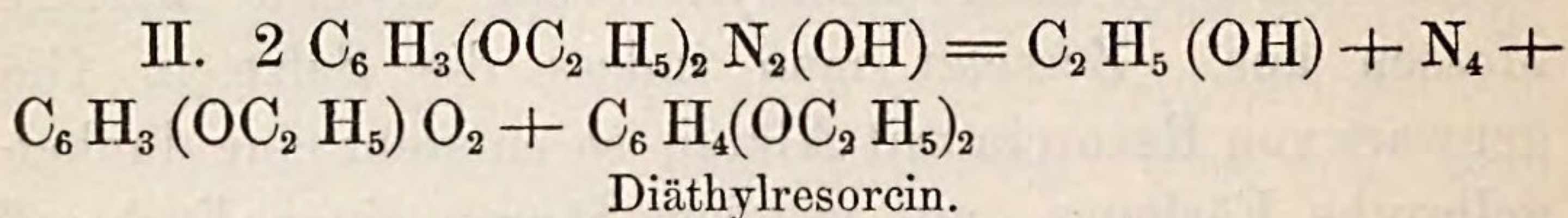
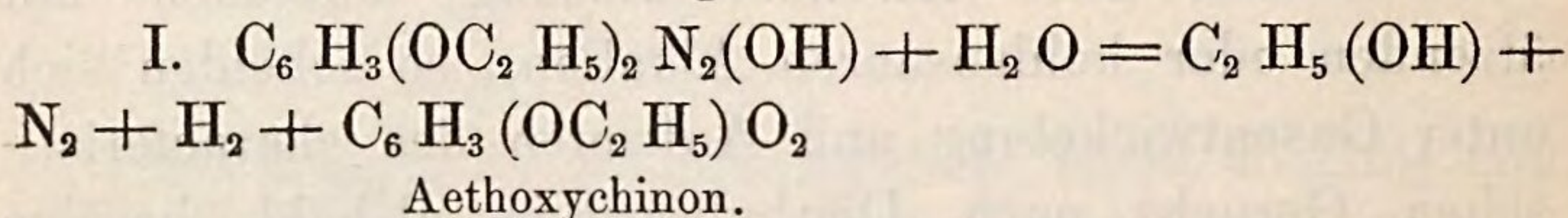
⁴⁴⁾ l. c.

kende Einflüsse ein Theil des Diazokörpers in die ihm entsprechende Hydrazinverbindung übergeführt werde. Alle Versuche aber, nach dem von E. Fischer⁴⁵⁾ für die Darstellung des Phenylhydrazins aus Diazobenzol angegebenen Verfahren die dem Diazodiäthylresorcin entsprechende Hydrazinverbindung zu isoliren, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit dieser Base und der leichten Löslichkeit ihrer Salze in Wasser. Versetzt man die nach dem erwähnten Verfahren erhaltene klare schwefelsaure oder salzsaure Lösung derselben mit ätzenden oder kohlsauren Alkalien, so scheiden sich unter Gasentwicklung und Auftreten des charakteristischen Geruchs nach Diäthylresorcin alsbald harzige Massen aus. Zersetzt man indess die Salze in Gegenwart von Resorcin mit Alkali, so entsteht eine dunkelgelbrothe Färbung, aus welcher Säuren einen Farbstoff fällen, welcher mit dem aus der Diazoverbindung durch Condensation mit Resorcin entstehenden Azokörper identisch zu sein scheint. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei der Abscheidung der Hydrazinverbindung der Diazokörper zurückgebildet wird.

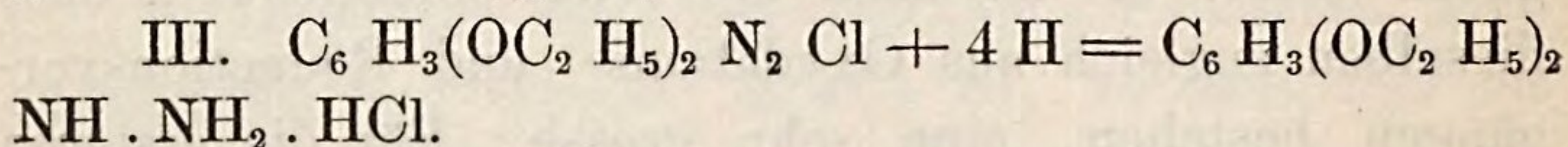
Obwohl nun auf Grund aller dieser Beobachtungen sich noch keineswegs eine stichhaltige Aufklärung der Processe, welche bei der Zersetzung der Diazoverbindung des Amidodiäthylresorcins mit Wasser sich vollziehen, geben lässt, so ist doch die Wahrscheinlichkeit, dass dieselben zugleich aus Oxydations- und Reductionsvorgängen bestehen, eine sehr grosse. Für die ersteren sprechen die stark reducirenden Eigenschaften der Diazoverbindung, welche vielleicht in noch höherem Maasse als das Amidodiäthylresorcin selbst das Bestreben hat, sich unter Abspaltung einer Aethylgruppe und Ersatz der Diazogruppe durch ein Atom Sauerstoff in das weiter

⁴⁵⁾ Liebig's Ann. 190, 78.

unten zu beschreibende Aethoxychinon zu verwandeln, sowie namentlich auch die Bildung von Diäthylresorcin, für die letzteren das Vorhandensein einer basischen Verbindung unter den Zersetzungsproducten, welche ihren Reactionen nach nichts weiter ist, als die durch Reduction des Diazokörpers entstandene Hydrazinbase. Die Oxydation kann in zweierlei Weise vor sich gehend gedacht werden; einmal mit Hülfe eines Moleküls Wasser, im anderen Falle durch die Wirkung je zweier Moleküle der Diazoverbindung auf einander.



Das nach diesen beiden Gleichungen gebildete, in siedendem Wasser ohnehin wenig beständige Aethoxychinon kann sich nun leicht unter Einfluss des Wassers in das entsprechende Chinhydron resp. Hydrochinon verwandeln oder auch sich mit noch unzersetzter Diazoverbindung zu complicirten, verharzten, stickstoffhaltigen Producten verbinden. Der nach Gleichung I freiwerdende Wasserstoff aber könnte das Auftreten der basischen, d. h. der Hydrazinverbindung, welche nur an Säuren gebunden beständig ist, erklären.



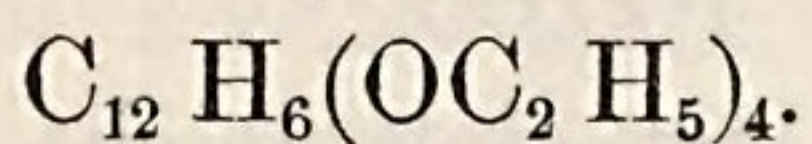
Die Gleichung II macht überdies die Bildung des substituirten Kohlenwasserstoffs, des Diäthylresorcins neben Aethoxychinon wahrscheinlich. Dass auch die Hydrazinverbindungen durch gelinde Oxydation in Kohlenwasserstoffe überzuführen sind, ist bekannt⁴⁶⁾. Auch

⁴⁶⁾ E. Fischer, Liebig's Ann. 190, 101. — Baeyer, Berichte, 18, 89. — Zincke, Berichte 18, 786.

die geringe Menge abgespaltenen Aethylalkohols ist im Stande, reducirend auf die noch unzersetzte Diazoverbindung einzuwirken.

Indessen ist, wie bereits bemerkt, das bis jetzt gesammelte Material noch zu dürftig, um eine endgültige Entscheidung der gesammten, sich an den vorgeführten Process knüpfenden Fragen herbeizuführen.

Tetraäthylpiresorcin.



Da die Vermuthung nahe lag, dass sich bei der Zersetzung des Diazodiäthylpiresorcins mit Wasser event. ein Derivat des Diresorcins bilden könnte, so wurde, obwohl in diesem Falle wohl nur ein dem bekannten Diresorcin Isomeres zu erwarten war, doch der, meines Wissens noch unbekannte, Tetraäthyläther des gewöhnlichen Diresorcins zur Vergleichung mit den aus der Diazoverbindung gewonnenen neutralen Producten dargestellt.

2 g Diresorcin wurden mit 2 g Kalihydrat und 5,6 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Die Ausbeute an neutralem Aether ist auch hier wieder eine viel lohnendere, wenn man das vom Jodkalium befreite Reactionsproduct noch einmal mit der halben Menge Kalihydrat und Jodäthyl kocht. Nach dem Vertreiben des Alkohols schüttelt man die ätherische Lösung des Rückstandes solange mit verdünntem Alkali, als dasselbe, mit einer Säure versetzt, noch einen erheblichen Niederschlag hervorbringt. Der vom Aether befreite, zähflüssige Rückstand erstarrt alsbald krystallinisch. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man den Körper rein in grossen, farblosen, fettglänzenden Blättern, deren Schmelz-

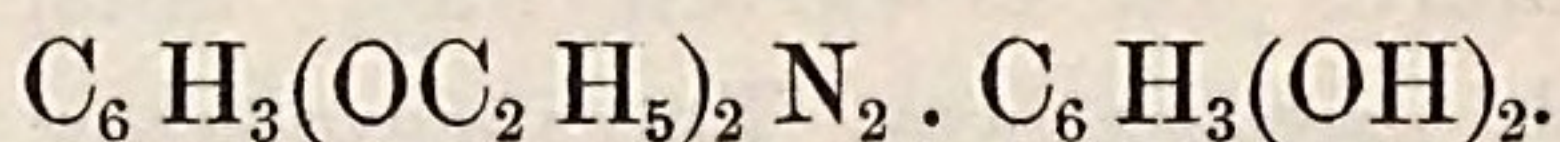
punkt bei 110° gefunden wurde. Die Analyse lieferte die folgenden Zahlen:

0,2124 g Substanz lieferten 0,5662 g Kohlensäure und 0,1564 g Wasser.

Berechnet			Gefunden:
für $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$:			
C_{20}	240	72,72	72,69 pCt.
H_{26}	26	7,88	8,14
O_4	64	19,40	—
	330	100,00	

Die Substanz löst sich leicht in Aether, ist aber fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Von Wasser, Säuren und Alkalien wird sie nicht aufgenommen.

Diäthylresorcinparaazoresorcin.



Zum Beweise dafür, dass die oben beschriebene Diazoverbindung wirklich vorlag und zur besseren Characterisirung derselben wurde die Eigenschaft der Diazokörper, sich mit Phenolen leicht zu Azofarbstoffen zu vereinigen, benutzt. Man vermischte zu diesem Zwecke die wässerige, saure oder neutrale Lösung des Diazodiäthylresorcins mit einer ebensolchen von Resorcin (auf 1 g des Diazochlorids ca. 0,5 g Resorcin). Die Flüssigkeit verändert sich äusserlich nicht, auch Natriumacetat ruft keine Veränderung hervor. Erst auf Zusatz von Aetzalkalien fällt sofort ein grünbrauner Niederschlag, der sich im Ueberschuss leicht mit prachtvoll gelb- bis braunrother Farbe auflöst — eine Reaction, auf deren Schärfe hinzuweisen sich bereits an anderer Stelle Gelegenheit bot. Man kann sich mit Hülfe derselben auch leicht überzeugen, dass das Diazodiäthylresorcin auch gebildet wird, wenn man die angesäuerte, wässerige Lösung der Salze des Paraamidodiäthylresor-

cins mit Kalium- bzw. Natriumnitrit behandelt. Der stark verunreinigte Farbstoff aber, den man aus einer solchen Lösung gewöhnlich erhält, deutet jedoch auf nicht unerhebliche Nebenreactionen hin. — Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung des Farbstoffes einen voluminösen, schön karminrothen Niederschlag, der zur Reinigung zweckmässig noch einmal in stark verdünntes Alkali eingetragen wird, wobei kleine Mengen des Rohproducts ungelöst bleiben. Man erhält aus wenig Alkohol im auffallenden Lichte lebhaft grün schillernde, kurze, derbe Prismen, welche im durchfallenden Lichte rothbraun erscheinen, deren Schmelzpunkt bei $193,5^{\circ}$ liegt und die beim Zerreiben ein dunkelrothbraunes Pulver liefern. Fällt man dagegen die Lösung in viel Alkohol mit Wasser oder die stark verdünnte Lösung in Alkali mittelst Kohlensäure, so gewinnt man den Farbstoff in kleinen, rothbraunen Nadelchen, deren Schmelzpunkt unverändert ist, die aber den erwähnten Lichteffect nicht hervorrufen. Der Körper ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkali, Alkohol und Aether. Seine Färbekraft ist nur gering. Die Analyse bestätigte die Annahme, dass ein dem Benzolazoresorcin der Zusammensetzung nach verwandter sog. Azokörper vorlag.

I. 0,2340 g Substanz ergaben 0,5424 g Kohlensäure und 0,1308 g Wasser.

II. 0,2132 g Substanz lieferten 17,12 ccm Stickstoff bei 12° C. und 771 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$:			I.	II.
C_{16}	192	63,57	63,21	— pCt.
H_{18}	18	5,96	6,19	—
N_2	28	9,27	—	9,67
O_4	64	21,20	—	—
	302	100,00		

Da die Ausbeute an Farbstoff der berechneten Menge ziemlich nahe kam, so folgt daraus, dass das Paradiäthylresorcinchlorid in ziemlich reinem Zustande vorlag.

Aus der bisherigen Untersuchung geht somit hervor, dass in Bezug auf die Anwendung der Griess'schen Reaction auf das Paraamido- und, wie sich weiter unten zeigen wird, auch auf das Orthoamidodiäthylresorcin zum Ersatz der Amido- durch Diazogruppen keineswegs ein Ausnahmefall von der allgemeinen Regel vorliegt, sondern dass die Ursachen des Misslingens der vollständigen Durchführung derselben in der complicirten Umsetzung der Diazoverbindungen mit Wasser, welche durch gleichzeitig nebenherlaufende Oxydations- und Reductionsvorgänge beeinflusst wird, zu suchen sind. Es ist gezeigt worden, dass die Bildung der Diazoverbindungen nicht nur bei Ausschluss, sondern auch bei Gegenwart des Wassers, wenn in letzterem Falle auch unter gleichzeitiger Entstehung zahlreicher Nebenproducte, stattfindet.

Oxydationsproducte des Paraamidodiäthylresorcins.

Die nähere Untersuchung der Oxydationsproducte des Paraamidodiäthylresorcins lehrte nunmehr einen anderen Weg zur Darstellung der Aethyläther des Oxyhydrochinons kennen.

Es wurde schon kurz erwähnt, dass die wässrige Lösung des salzsauren Paraamidodiäthylresorcins sich äusserst leicht oxydirt. Schon beim Stehen an der Luft bläut sie sich rasch. Versetzt man die saure oder neutrale Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht alsbald eine tiefblaue Färbung, welche nach einiger Zeit verschwindet, indem ein violettblauer Niederschlag zu Boden fällt, der sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner, glänzender Nadelchen ausweist. Zur Darstellung grös-

serer Mengen dieses Körpers verfährt man am besten so, dass man die Lösung von je 5 g des Chlorhydrats der Base in ca. 2 Liter Wasser mit einer verdünnten Eisenchloridlösung ($12 \text{ g Fe}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{ aq}$) in der Kälte unter Umrühren versetzt. Nach etwa einer Stunde ist der fein krystallinische Niederschlag abgesetzt. Je concentrirter die Lösungen angewandt wurden, je mehr schwarze, nichtkrystallinische Nebenproducte setzten sich ab. Der Körper ist leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig zu reinigen und bildet dann dunkelstahlblaue, lange Nadeln von lebhaftem Glanz, welche bei 140° schmelzen und zum Theil unzersetzt sublimiren. Er löst sich schwer in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe, scheidet sich aber beim Erkalten aus diesen Lösungsmitteln in schönen Krystallen fast vollständig wieder ab. In Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren ist die Substanz vollkommen unlöslich; von den letzteren wird sie bei längerem Kochen zerstört. Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, Zinnchlorür und Salzsäure entfärben die alkoholische Lösung des Farbkörpers schnell unter Abscheidung weisser Krystallnadelchen, die sich an der Luft sogleich wieder blau färben.

Die Analyse der schwer verbrennlichen Verbindung ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ stimmen:

I. 0,2166 g Substanz lieferten 0,5164 g Kohlensäure und 0,1290 g Wasser.

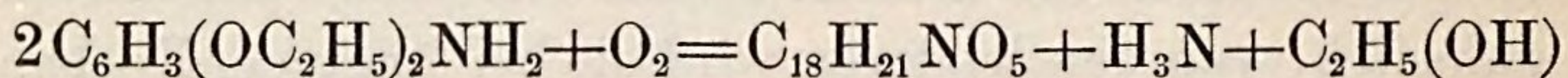
II. 0,2328 g Substanz gaben 0,5562 g Kohlensäure und 0,1368 g Wasser.

III. 0,1934 g Substanz gaben 7,62 ccm Stickstoff bei 23° C. und 757,15 mm Druck.

IV. 0,2310 g Substanz lieferten 9,00 ccm Stickstoff bei 16° C. und 749 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:			
für $C_{18}H_{21}NO_5$:			I.	II.	III.	IV.
C_{18}	216	65,25	65,02	65,15	—	— pCt.
H_{21}	21	6,34	6,61	6,52	—	—
N	14	4,22	—	—	4,42	4,49
O_5	80	24,19	—	—	—	—
	331	100,00				

Versucht man sich eine Vorstellung von der Reaction zu machen, welcher dieser Körper seine Entstehung verdankt, so findet man zunächst, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung, wie sie die Analyse anzeigt, sich bilden muss, wenn zwei Moleküle Paraamidodiäthylresorcin unter Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff und unter Abspaltung von einem Molekül Ammoniak und einem Molekül Aethylalkohol sich vereinigen nach der folgenden Gleichung:



Die Hypothese, dass der Vorgang sich so vollzieht, wird gestützt durch die Thatsache, dass sich aus den Mutterlaugen des Farbkörpers durch eine, bei den grossen Flüssigkeitsmengen allerdings mühsame, fractionirte Destillation reiner Aethylalkohol isoliren lässt und dass dieselben nach dem Eindampfen und Uebersättigen mit Aetznatron reichliche Mengen von Ammoniak entwickeln.

Der Vorgang wird klarer durch die Erwägung, dass zunächst ein Molekül Amidodiäthylresorcin oxydirt werden wird, wobei unter Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff und Abspaltung von Ammoniak und Aethylalkohol ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_3(OC_2H_5)O_2$ entstehen muss. Das ist die Zusammensetzung eines Oxäthylchinons, dessen Bildung, da aller Wahrscheinlichkeit nach der Aether eines Paraamidoresorcins vorlag, nichts Ueerraschendes hat. Die Chinone vereinigen sich nun, wie in einer ganzen Reihe von Untersuchungen gezeigt wor-

den ist⁴⁷⁾, in glatter Reaction mit Ammoniak und Amidobasen unter Bildung von Körpern, welche mit dem oben beschriebenen grosse Aehnlichkeit besitzen. Es bleiben dabei, wie aus den neueren der angeführten Arbeiten hervorgeht, die Chinonsauerstoffatome völlig intact, während ein oder mehrere Reste der Amidobase ebensoviele Wasserstoffatome des Chinonbenzolringes substituieren. Diese meist gefärbten und, falls die eingetretenen Amidoreste keine freien Hydroxylgruppen enthalten, neutralen Verbindungen besitzen die Fähigkeit, durch Reduction unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in ungefärbte Körper überzugehen, die meist schon an der Luft durch Oxydation den ursprünglichen Farbkörper zurückliefern.

Die erwähnten Reactionen wurden von den verschiedenen Forschern auf verschiedene Weise ausgeführt, theils durch Einwirkung des Chinons in alkoholischer, theils in Eisessiglösung auf die Base, theils — wie namentlich beim Paraamidophenol — unter Anwendung der schwach sauren wässerigen Lösung des Salzes der Base und einer ebensolchen des Chinons. Unter Einhaltung der zuletzt genannten Bedingungen erhielten Zincke und Hebebrand⁴⁸⁾ aus Paraamidophenol durch

⁴⁷⁾ Woskresenski, Journ. f. pract. Chem. 34, 251. — Hesse, Liebig's Ann. 114, 306. — A. W. Hofmann, Compt. rend. 56, 1143; Jahresber. f. Chem. 1863, 415. — Wichelhaus, Berichte 5, 851. — Stenhouse, Liebig's Ann. Spl. 8, 13. — Carstanjen, Journ. f. pract. Chem. [2] 3, 50. — Schultz, Berichte 10, 1792. — Anschütz und Schultz, Liebig's Ann. 196, 51. — Zincke (Plimpton, Hof, Wülfing, Breuer), Berichte 11, 1998; 12, 1641; 14, 92. — Knapp und Schultz, Liebig's Ann. 210, 173. — Baltzer, Berichte 14, 1899. — Liebermann und Jacobson, Liebig's Ann. 211, 75. — Zincke und Hebebrand, Berichte 16, 1555; Liebig's Ann. 226, 60. — Zincke, Berichte 18, 786; 19, 2493.

⁴⁸⁾ Liebig's Ann. 226, 70.

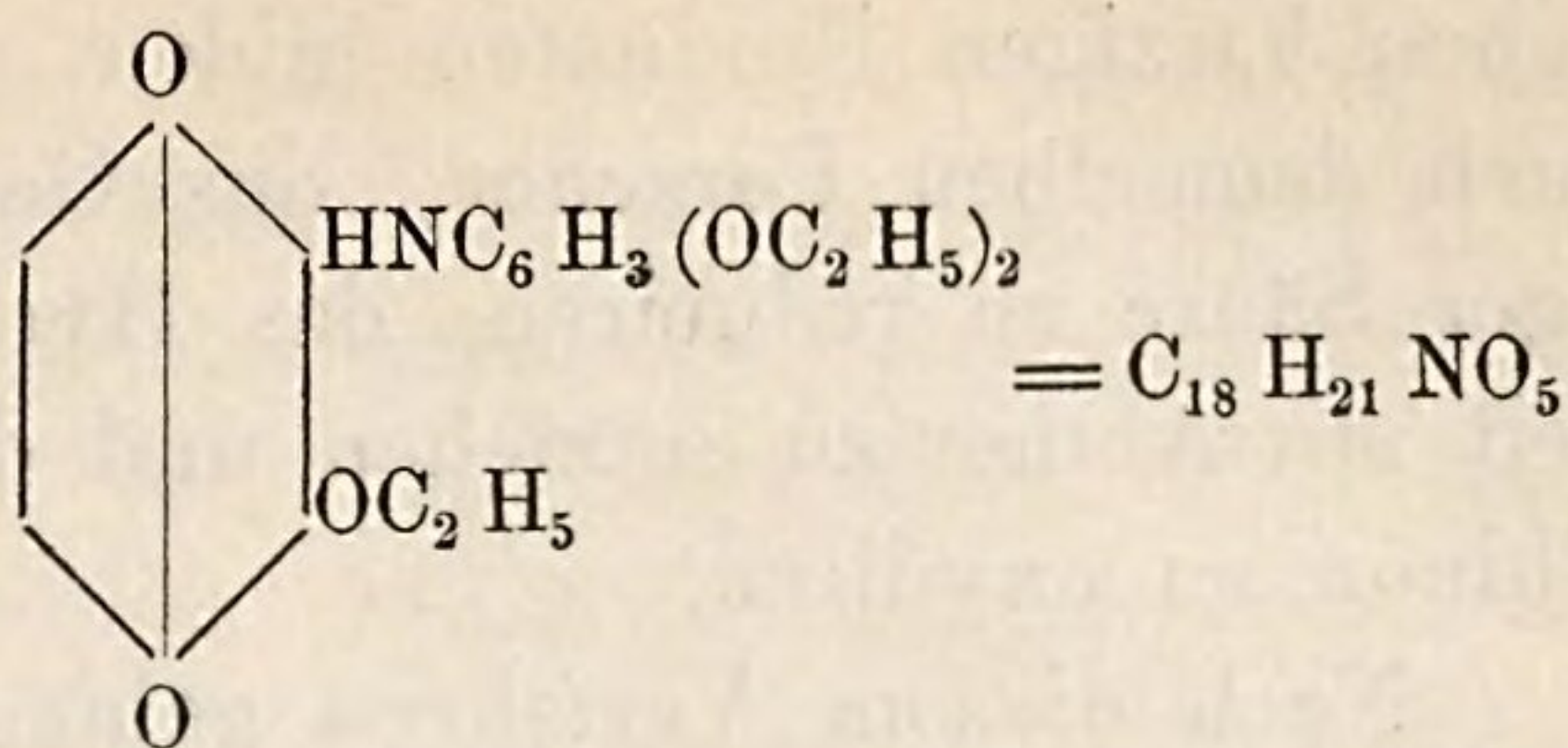
Condensation mit Benzochinon die Verbindung $C_6H_2[NHC_6H_4(OH)]_2O_2$ ⁴⁹⁾. Wenn bei der von mir ausgeführten Oxydation des Amidodiäthylresorcins mit Eisenchlorid zuerst ein Oxäthylchinon entstand, so waren die Bedingungen, unter denen die genannten Forscher arbeiteten, gegeben und der Vereinigung eines Moleküls des Chinons mit einem Molekül noch intacter Base stand nichts im Wege.

Der oben beschriebene, bei 140^0 schmelzende Körper zeigt in der That alle Eigenschaften, welche von einer solchen Verbindung zu erwarten waren. Ich erinnere nur an die charakteristische stahlblaue Farbe der Krystalle, die Löslichkeit derselben in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe, die Schwerlöslichkeit in Alkohol, Aether, Eisessig, die Schwerverbrennlichkeit, die Fähigkeit, zum Theil unzersetzt zu sublimiren, die Reducirbarkeit und die leichte Oxydirbarkeit des Reductionsproductes. Dazu kommt, dass sich die Substanz nach der von Baltzer ⁵⁰⁾ auf das α -Naphtochinonanilid angewandten Methode durch Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure leicht in Amidodiäthylresorcin und eine in Alkali leicht lösliche Materie, welche ein monoäthylirtes Tetraoxybenzol sein müsste, auf deren nähere Untersuchung indess vorläufig verzichtet werden musste, spalten lässt.

Es sind dies alles Eigenschaften, welche dieser Körperklasse zukommen, so dass kein Zweifel übrig bleibt, dass eine Verbindung von Amidodiäthylresorcin mit Aethoxychinon vorliegt, welche die folgende Constitution besitzt,

⁴⁹⁾ l. c. ist, wie ich glaube, irrthümlich die Formel $C_6H_2[NH_2C_6H_3OH]_2O_2$ abgedruckt.

⁵⁰⁾ Berichte 14, 1899.



wobei über die wahre Stellung des Aminrestes freilich noch nichts ausgesagt werden kann und soll.

Durch diese Reaction und ebenso durch eine zweite, auf die noch zurückzukommen sein wird, ist zugleich ein Beweis dafür geliefert worden, dass die Aethylirung der höheren Phenole nicht in dem Maasse, als gemeinhin angenommen wird, geeignet ist, diese Körper vor dem leichten Angriff selbst ganz schwacher Oxydationsmittel zu schützen.

Nach der Erklärung der Entstehung des eben beschriebenen Körpers haben wir es also mit zwei aufeinander folgenden Processen zu thun, einmal mit der Oxydation der Base, das andere Mal mit der Vereinigung des gebildeten Oxydationsproductes mit dem überschüssigen Amidokörper. Das erste Oxydationsproduct ist aber der Aethyläther des Oxychinons, aus welchem voraussichtlich leicht die gesuchten Aether des Oxyhydrochinons gewonnen werden mussten. Es war daher vor Allem zu versuchen, ob durch veränderte Oxydationsbedingungen nicht die Gesamtmenge der Base in das Aethoxychinon übergeführt werden konnte.

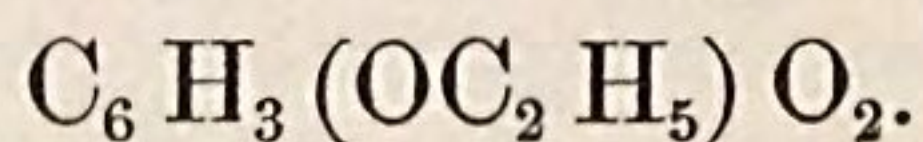
Zur Darstellung von Benzochinon aus Anilin empfiehlt R. Nietzki⁵¹⁾ neuerdings, die Oxydation so vorzunehmen, dass zu der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung eine concentrirte Lösung von Natriumbichromat allmählich zugegeben wird. Da sich hierbei gleichzeitig Chinhydron und Hydrochinon

⁵¹⁾ Berichte 19, 1467.

neben harzigen Producten bilden, so empfiehlt es sich nach demselben Forscher, das Ganze mittelst schwefeliger Säure zu reduciren, das Hydrochinon der Flüssigkeit mit Aether zu entziehen und dieses dann wieder zu Chinon zu oxydiren.

Nach diesem Verfahren gelang die Darstellung des Aethoxychinons aus Amidodiäthylresorcin nicht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort blau und scheidet bei weiterem Zusatz von Bichromatlösung harzige Massen aus, aus welchen kein Chinon oder Hydrochinon isolirt werden konnte. Dagegen liefert eine kleine Modification des Nietzki'schen Verfahrens ein sehr gutes Resultat.

Aethoxychinon.



Lässt man unter ungefährrer Einhaltung der von Nietzki⁵²⁾ für die Benzochinondarstellung empfohlenen Mengen von Bichromat und Schwefelsäure, jedoch bei grösserer Verdünnung (auf 1 Th. der Base 3 Th. Natriumbichromat, 8 Th. Schwefelsäure und 100 Th. Wasser) eine wässerige Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes des Amidodiäthylresorcins in die Chromsäuremischung unter Kühlung (die Oxydationen wurden immer zwischen 10—20° C. ausgeführt) und beständigem Umschwenken der Mischung tropfenweise einfliessen, so erhält man schliesslich eine braungelbe Flüssigkeit, welche nur kaum nennenswerthe Mengen von Harz enthält und der das gebildete Aethoxychinon leicht durch mehrmaliges Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Dasselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers in schönen gelben Nadeln in fast reinem Zustande und in nahezu quantitativer Ausbeute.

⁵²⁾ l. c. u. a. O.

Das so gewonnene Aethoxychinon wurde nach dem Trocknen zur völligen Reinigung bei etwa 60—70° C. einer langsamen Sublimation zwischen zwei grossen Uhrgläsern unterworfen. Man erhält so prachtvolle, lange, gelbe, glänzende Nadeln, welche den Krystallen des Benzochinons sehr ähnlich sehen und bei 117° schmelzen.

Die Analyse lieferte die folgenden Zahlen:

I. 0,2128 g Substanz gaben 0,4870 g Kohlensäure und 0,1070 g Wasser.

II. 0,1968 g Substanz lieferten 0,4568 g Kohlensäure und 0,1026 g Wasser.

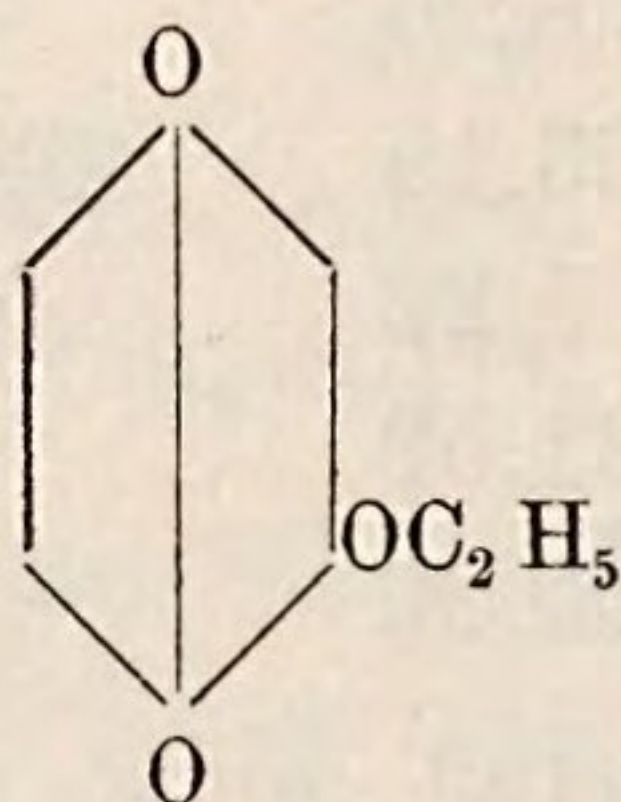
Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)O_2$:			I.	II.
C ₈	96	63,15	62,41	63,30 pCt.
H ₈	8	5,26	5,54	5,79
O ₃	48	31,59	—	—
	152	100,00		

Der Körper besitzt nicht mehr den unangenehm stechenden Geruch des Benzochinons und unterscheidet sich in dieser Beziehung auch von dem von Mühlhäuser⁵³⁾ aus dem Anisidin durch Oxydation gewonnenen, für Methoxychinon gehaltenen Chinon. Die Substanz riecht schwach aromatisch, aber immerhin noch chinonartig. Sie löst sich mässig in warmem Wasser, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, erleidet aber beim Kochen gleichzeitig weitgehende Zersetzung. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether und können, wie das Benzochinon, aus Ligroïn umkrystallisirt werden. Bringt man eine Spur des Körpers in Wasser oder Alkohol mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung des Chlorhydrats des Amidodiäthylresorcins zusammen, so erhält man, namentlich beim Erwärmen, die charakteristische Blaufärbung, welche die Bildung des oben beschriebenen

⁵³⁾ Liebig's Ann. 207, 251.

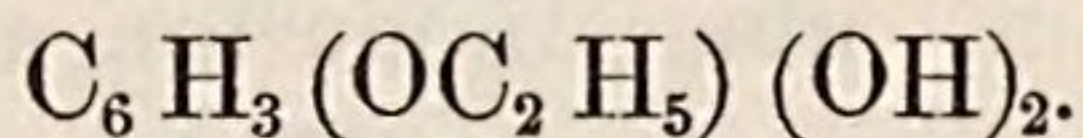
Chinonanilids anzeigt. Andererseits liefert auch dieses, in Eisessig gelöst und zu der oben beschriebenen Chromsäuremischung getropft, das Aethoxychinon, wenn auch nicht so glatt wie die unveränderte Base.

Sollte noch ein Zweifel hinsichtlich der Stellung der Amidogruppe in dem Amidodiäthylresorcin bestanden haben, so würde die Thatsache, dass so leicht ein Chinon daraus erhalten wird, denselben beseitigen, da bis jetzt Chinone mit ähnlichen Eigenschaften wie das Benzoquinon nur aus Paraverbindungen dargestellt worden sind. Es darf daher mit Sicherheit angenommen werden, dass dem Aethoxychinon folgende Constitution



zukommt, d. h. dass es ein Derivat des Oxyhydrochinons ist.

Aethoxyhydrochinon.



Sättigt man die wässrige Lösung des Aethoxychinons mit Schwefligsäureanhydrid und schüttelt mehrere Male mit Aether aus, so bleibt beim Abdunsten des letzteren ein syrupartiger, beim Erkalten rasch erstarrender Rückstand. Die grobkristallinische Substanz kann leicht aus Benzol oder auch aus wenig Wasser, welches etwas schweflige Säure enthält, umkristallisirt werden. Sie bildet im reinen Zustande derbe, schwach bräunlich gefärbte Prismen, welche bei $112,5^\circ$ schmelzen. Beim Erhitzen sublimirt die Substanz, nicht eben leicht, in feinen, farblosen, glänzenden Blättchen, deren Schmelz-

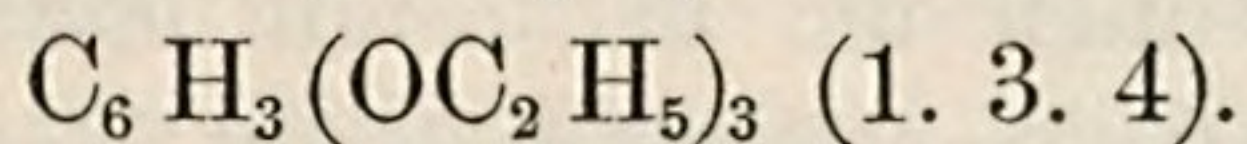
punkt aber stets niedriger und nicht constant gefunden wurde. Die Analyse zeigt, dass der dem Aethoxychinon entsprechende Monoäthyläther des Oxyhydrochinons vorliegt:

0,2228 g Substanz lieferten 0,5078 g Kohlensäure und 0,1348 g Wasser.

Berechnet			Gefunden:
für $C_6 H_3 (OC_2 H_5) (OH)_2$:			
C_8	96	62,33	62,15 pCt.
H_{10}	10	6,49	6,72
O_3	48	31,18	—
	154	100,00	

Der Körper zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des Hydrochinons. Die Krystalle lösen sich leicht in wässerigem Alkali, welches bräunlich gefärbt wird, ebenso in Wasser, Alkohol, Aether, nur mässig in kaltem Benzol. Säuren scheiden ihn aus der alkalischen Lösung unverändert wieder ab. Die wässrige Lösung mit Eisenchlorid versetzt, giebt eine dunkelbraune Färbung, welche auf Zusatz von mehr Eisensalz in eine hellgelbe umschlägt und dann an Aether reines Aethoxychinon abgiebt. Silbernitrat wird schon in der Kälte schnell reducirt, Ammoniak, sowie Sodalösung färben die Flüssigkeit grün und nach einiger Zeit braun. Eisenoxydulsalz ruft keine Veränderung hervor, Bleizuckerlösung bewirkt keine Fällung.

Triäthyloxyhydrochinon.



Das Aethoxyhydrochinon lässt sich durch Aethylirung leicht in einen neutralen Körper überführen. Zu diesem Ende wurde 1 Th. der Substanz mit 0,72 Th. Kalihydrat und 2,02 Th. Jodäthyl in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückfluss-

kühler gekocht. Man nimmt nach dem Verjagen des Alkohols den öligen Rückstand mit Aether auf, wäscht mit Wasser und verdünntem Alkali und erhält so eine neutrale Substanz, welche beim Abdunsten des Aethers als farbloses Oel zurückbleibt. Mit Eis gekühlt erstarrt dasselbe rasch krystallinisch. Man erhält den Körper nach dem Pressen zwischen kaltem Fliesspapier, Lösen in Alkohol und Fällen mit Eiswasser leicht rein in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche genau bei 34° schmelzen. Die Analyse zeigt, dass der Triäthyläther des Oxyhydrochinons vorliegt:

0,1910 g Substanz lieferten 0,4800 g Kohlensäure und 0,1570 g Wasser.

Berechnet			Gefunden:
für $C_6 H_3 (OC_2 H_5)_3$:			
C_{12}	144	68,57	68,53 pCt.
H_{18}	18	8,57	9,13 -
O_3	48	22,86	—
	210	100,00	

Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether und können leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden. Es sind das Eigenschaften, welche auch dem von W. Will und K. Albrecht⁵⁴⁾ aus dem Aesculetin dargestellten, bei 34° constant schmelzenden Triäthoxybenzol in demselben Masse zukommen. Da ich überdies in der Lage war, beide Körper nebeneinander zu vergleichen, so konnte ihre Identität mit Sicherheit festgestellt werden.

Es ist somit auch der dritte und letzte Triäthyläther eines Trioxybenzols, welcher unseren jetzt herrschenden Theorien nach möglich ist, nämlich der dem Oxyhydrochinon entsprechende, auf synthetischem Wege gewonnen worden, und der aus diesen Theorien gefolgerte Schluss,

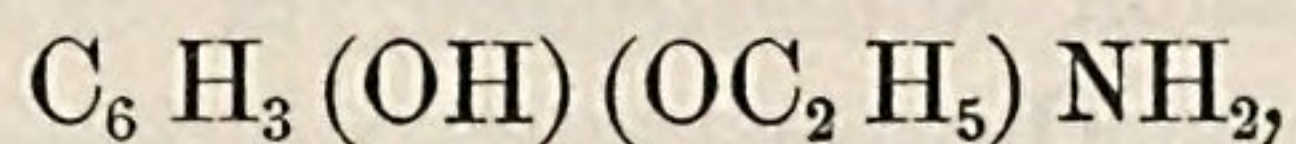
⁵⁴⁾ Berichte 17, 2108; Inaug.-Dissert. Berlin 1884, 28.

dass derselbe mit dem aus dem Aesculetin gewonnenen, neutralen Triäthoxybenzol, welches verschieden war von dem Triäthylphloroglucin und dem Triäthylpyrogallol, identisch sein müsse, hat sich vollkommen bestätigt.

Das Aesculetin ist also in der That ein Derivat des Oxyhydrochinons, und seine Constitution somit bis auf die Stellung, an welcher der Acrylsäurerest in den Benzolring eingreift, vollständig aufgeklärt.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Ergebnisse lassen erkennen, dass man vom Resorcin mit Hülfe von Diazobenzol leicht zu Derivaten des Oxyhydrochinons gelangen kann. Es lag somit natürlich nahe, das Trioxybenzol selbst auf dem analogen Wege zu isoliren. Man kann dabei ausgehen von dem eben beschriebenen Aethoxyhydrochinon, aus welchem nach den bekannten Methoden die Aethylgruppe abgespalten werden muss oder von einem Monoäthylbenzolazoresorcin, welches die Oxäthylgruppe zur Azogruppe in der Parastellung enthält oder endlich vom Parabenzolazoresorcin selbst, indem man die bezeichneten Körper demselben Verfahren, welches vorstehend für den Abbau der Diäthylverbindung beschrieben worden ist, unterwirft. Zunächst wurde das oben näher characterisirte Parabenzolazomonoäthylresorcin reducirt und daraus ein

Monoäthylamidoresorcin,



dargestellt. Man erhält die Verbindung in analoger Weise, wie das Diäthylderivat durch Reduction des Parabenzolazomonoäthylresorcins mit Zinnchlorür und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Versetzen des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Filtrats mit pulverigem kohlensauren Natron. Dabei füllt sich die Flüssigkeit alsbald mit einer reichlichen

Menge schöner, farbloser breiter Nadeln, die sich schnell zu Boden setzen, während das Anilin in Lösung bleibt. Man filtrirt, löst in schwefelwasserstoffhaltiger, verdünnter Salzsäure und fällt wiederum mit einer Sodalösung. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren in dieser Weise ist die ausserordentlich luftempfindliche Substanz vollkommen rein. Man wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus und trocknet in gelinder Wärme an einem vor Luftzug geschützten Orte. In trockenem Zustande sind die Krystalle nur schwach bräunlich gefärbt und lassen sich beliebig lange aufbewahren.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2166 g Substanz lieferten 0,4954 g Kohlensäure und 0,1422 g Wasser.

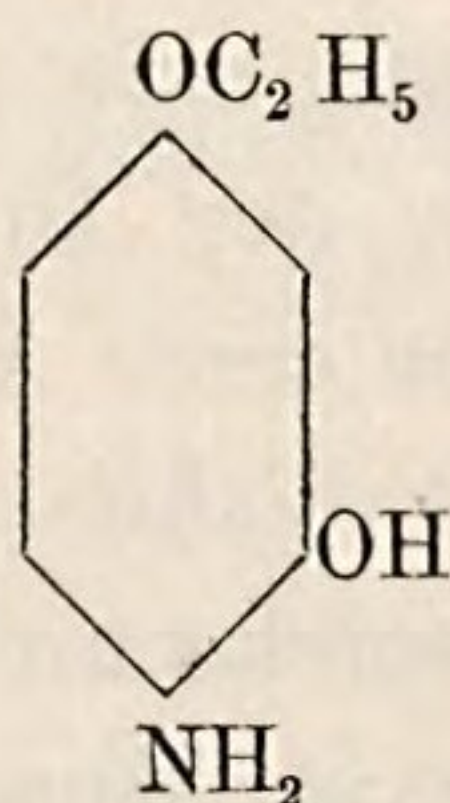
II. 0,2106 g Substanz gaben 17,25 ccm Stickstoff bei 17° C. und 751 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6 H_3 (OC_2 H_5) (OH) NH_2$:			I.	II.
C ₈	96	62,74	62,37	—
H ₁₁	11	7,18	7,29	—
N	14	9,15	—	9,39
O ₂	32	20,93	—	—
	153	100,00		

Die Substanz schmilzt glatt bei 148°, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Mit Säuren bildet sie schön krystallisirende, in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Die Lösungen dieser letzteren färben sich an der Luft schnell violettroth unter Bildung eines Farbkörpers, der aus viel heissem Alkohol in rothen Nadelchen krystallisirt, bei 257° schmilzt und sich in Säuren mit violettrother Farbe löst. Ob dieser Körper ein Chinonanilid oder eine complicirter zusammengesetzte Verbindung darstellt, darüber konnte einstweilen noch nichts entschieden werden. Die concentrirte Lösung des

salzsauren Salzes der Base giebt mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz, sondern nur eine tief dunkelbraune Färbung; Eisenchlorid wirkt in derselben Weise ein.

Die Oxydation der Base mit einer Mischung von Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure scheint ein anderes Chinon zu liefern, als das Amidodiäthylresorcin. Nach dem oben für die Darstellung des Aethoxychinons beschriebenen Verfahren erhielt ich indess nur Spuren desselben. Daraus könnte man schliessen, dass dem monoäthylirten Amidoresorcin die Constitution



zukommt und dass aus ihm das bei der Oxydation leicht veränderliche Oxychinon gebildet wird.

Derivate des Orthobenzolazoresorcins.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass unter den Producten der Aethylirung des von den Disazoverbindungen befreiten, sonst aber nur oberflächlich gereinigten Parabenzolazoresorcins zwei Körper in kleinen Mengen aufgefunden wurden, deren Analyse ergab, dass sie aus einem zweiten Mono- und einem zweiten Diäthylderivat eines Benzolazoresorcins bestanden. Obwohl die Theorie zwei Monoäthylderivate des Parabenzolazoresorcins anzeigt, so ist nach ihrer doch nur ein Diäthyläther möglich. Der neue Monoäthyläther ging aber beim weiteren Aethyliren glatt in das neuaufgefundene Diäthylderivat über, und beide erwiesen sich somit als die Abkömmlinge eines dem bekannten Paraderivat isomeren neuen Benzolazoresorcins.

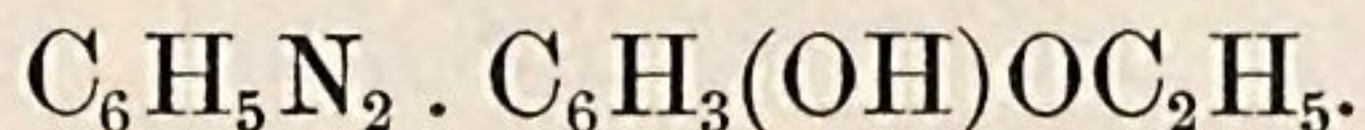
Die zahlreichen Untersuchungen⁵⁵⁾ über die Stellung der Azogruppe im ein- und mehrfach durch Amido- oder Hydroxylgruppen substituirten Benzolring haben keinen Zweifel darüber gelassen, dass der Diazoest überall da in die Parastellung zu einer Amido- bzw. Hydroxylgruppe eintritt, wo dieselbe noch nicht durch eine andere Gruppe in Anspruch genommen worden ist. Nichtsdestoweniger sind aber auch solche Phenole oder Amidoverbindungen, in denen die Parastellung bereits von anderen Gruppen besetzt worden ist, im Stande, mit derselben Leichtigkeit Azofarbstoffe zu erzeugen, wie die mit freier Parastellung. In diesem Falle wählt der Diazoest die Orthostellung zu einem Hydroxyl oder einer Amidogruppe. Ausnahmen von dieser Regel sind bisher nicht bekannt geworden, namentlich aber auch solche nicht, wo der Diazoest trotz der freien Parastellung im Benzolring neben dieser auch die Orthostellung zum Eintritt wählte, obwohl Liebermann⁵⁶⁾ die Ansicht ausgesprochen hat, dass bei der Darstellung vieler Azokörper neben dem Hauptproducte sehr wohl Isomere in kleiner Menge entstehen könnten, bei welchen dann die Azogruppe eine andere als die Parastellung inne haben müsste, was schon das Auftreten der s. g. Disazoverbindungen beweise. Ein solcher Fall scheint hier vorzuliegen. Dass der isomere Farbstoff in der That nur in kleiner Menge in dem Rohproduct vorhanden gewesen sein kann, beweist die Ausbeute an dem neutralen Aether. Bei der Verarbeitung von ca. 700 g des rohen Benzolazoresorcins wurden etwa 35 g jener Substanz gewonnen. Da nun bisher kein einziger Fall bekannt geworden ist, wo der Diazoest in die

⁵⁵⁾ Liebermann, Berichte 16, 2864. — Meyer und Kreis, Berichte 16, 1332. — Nölting und Kohn, Berichte 17, 351. — Liebermann und Kostanecki, Berichte 17, 130. — Nölting und Witt, Berichte 17, 77. — Griess, Berichte 17, 338.

⁵⁶⁾ l. c.

Metastellung eingriff, so liegt die Annahme nahe, dass die sofort zu beschreibenden Aether die Aethyl-derivate eines Orthobenzolazoresorcins sind, worauf auch das Verhalten der aus dem Diäthyl-derivat durch Reduction gewonnenen Amidoverbindung in manchen Beziehungen hinzudeuten scheint. Einen positiven Beweis für die Orthostellung der Azogruppe beizubringen, ist freilich bisher ebensowenig gelungen, wie die Abscheidung und Reindarstellung des Orthobenzolazoresorcins selbst.

Orthobenzolazomonoäthylresorcin.



Zur Gewinnung dieses Körpers nimmt man das vom Alkohol und dem nach einmaligem Kochen mit Jodäthyl und Kalilauge beim Erkalten meist auskrystallisirenden Parabenzolazomonoäthylresorcin befreite Aethylirungsproduct des rohen Benzolazoresorcins mit Aether auf, wäscht mit Wasser und darauf mit verdünntem Alkali. Die fast schwarz gefärbte Lösung des ersten Auszugs wird mit Säuren zerlegt und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterbleibt eine zähe, harzige Masse, welche mit viel stark verdünntem Alkohol (etwa 40 procentig) in der Kälte ausgezogen wird. Aus der von der grössten Menge des Alkohols befreiten oder mit mehr Wasser versetzten, stark getrübten Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit carminrothe Flocken ab, die aus ganz feinen, verfilzten Krystallnadeln bestehen. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und aus ganz verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Substanz schliesslich in prachtvollen, carminrothen, glänzenden Krystallnadeln, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen und bei 150° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf ein monoäthylirtes Benzolazoresorcin stimmen:

I. 0,3148 g Substanz lieferten 0,7997 g Kohlen-
säure und 0,1698 g Wasser.

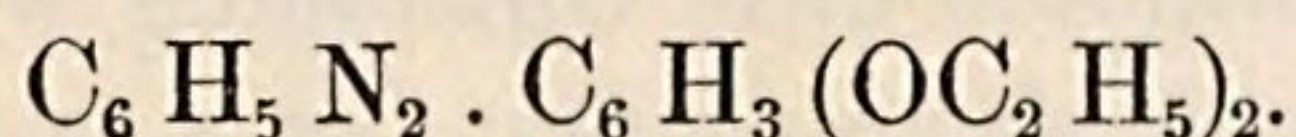
II. 0,1570 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei
15° C. und 749 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OH)(OC_2H_5)$:			I.	II.
C ₁₄	168	69,42	69,28	— p Ct.
H ₁₄	14	5,78	5,97	—
N ₂	28	11,57	—	11,76
O ₂	32	13,23	—	—
242 100,00.				

Der Körper ist ausserordentlich leicht löslich in Alkohol und Aether und, im Gegensatz zum Paraben-
zolazomonoäthylresorcin, auch in Alkalien, aber unlöslich
in Wasser. Die alkalische Lösung ist tief dunkelbraun-
roth gefärbt, genau wie die des rohen Benzolazoresorcins,
ebenso die in Alkohol. Da das Kali- oder Natronsalz
des reinen Parabenazolazoresorcins sich im Wasser mit
hellrothgelber Farbe löst, ebenso der reine Farbstoff in
Alkohol, so entbehrt die Annahme, dass das isomere
Orthobenzolazoresorcin die bezeichnete Färbung der
Lösungen des Rohproducts bedingt, wohl nicht einer ge-
wissen Berechtigung. Es ist im Vorhergehenden darauf
hingewiesen worden, dass das Parabenazolazoresorcin sich
durch das in wenig absolutem Alkohol schwer lösliche
Kalisalz leicht rein erhalten lässt und dass das in dem
genannten Lösungsmittel leicht lösliche Kalisalz des iso-
meren Orthoderivates in der Mutterlauge verbleibt. Es
besteht in Folge dessen kaum ein Zweifel, dass bei An-
wendung genügend grosser Quantitäten des Rohfarbstoffs
das Orthobenzolazoresorcin sich auf diesem Wege wird
rein erhalten lassen.

Durch weitere Aethylierung geht das Orthobenzol-
azomonoäthylresorcin glatt über in

Orthobenzolazodiäthylresorcin.



Dieser Körper ist, sofern die Aethylirung mit dem rohen Benzolazoresorcin vorgenommen wird, ein steter Begleiter des isomeren Parabenzolazodiäthylresorcins. Die Trennung beider von einander ist nicht eben leicht. Sie gelingt am besten durch Lösen des Gemisches der beiden neutralen Aether in Alkohol oder wenig Eisessig und schnelles Abkühlen unter Vermeidung jeder Erschütterung der Flüssigkeit. Aus der letzteren schiesst dann fast reines Parabenzolazodiäthylresorcin an. Wird nun die Mutterlauge schnell abgegossen, so setzt sich alsbald eine grössere Quantität der Orthodiäthylverbindung in schönen rubinrothen Täfelchen ab. Man krystallisirt aus wenig Eisessig und schliesslich aus wenig absolutem Alkohol um und erhält die Substanz dann in prachtvollen, grossen, glänzenden Tafeln, welche denen des Azobenzols sehr ähnlich sehen, bei 90° schmelzen und aus ätherischer Lösung bei langsamem Verdunsten in beliebiger Grösse erhalten werden können. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2550 g Substanz lieferten 0,6660 g Kohlensäure und 0,1544 g Wasser.

II. 0,2700 g Substanz gaben 26,00 ccm Stickstoff bei $23,5^\circ$ C. und 757,15 mm Druck.

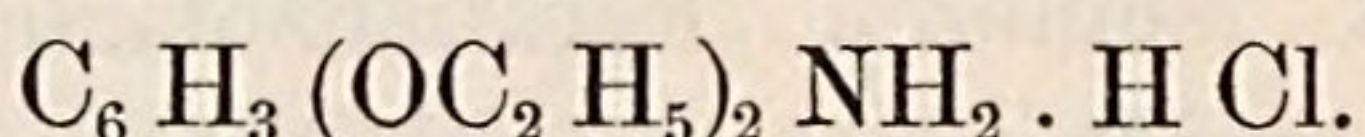
Berechnet			Gefunden:	
für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$:			I.	II.
C_{16}	192	71,11	71,26	— pCt.
H_{18}	18	6,66	6,70	—
N_2	28	10,37	—	10,77
O_2	32	11,86	—	—
	270	100,00.		

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löst sich aber leicht in Aether, heissem Al-

kohol und Eisessig, aus welch' letzteren Lösungsmitteln er sich beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet.

Reduction des Orthobenzolazodiäthylresorcins.

Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat.



Unterwirft man das Orthobenzolazodiäthylresorcin in derselben Weise wie die isomere Paraverbindung mittelst Zinnchlorür und Salzsäure der Reduction, so gesteht die klare Flüssigkeit nach dem Verjagen des zur Lösung des Azokörpers benutzten Alkohols und nach dem Erkalten zu einem aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Nach der Befreiung von der Mutterlauge durch Absaugen löst man die Krystalle in warmem Wasser, das mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung vermischt wird. Nach dem Filtriren und Versetzen mit concentrirter Salzsäure scheidet sich der Körper fast vollständig in schönen weissen Nadeln wieder ab. Dieselben bestehen aus reinem Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat, welche Verbindung auf diese Weise nahezu in quantitativer Ausbeute erhalten werden kann. Die Bildung eines Zinndoppelsalzes findet also in diesem Falle nicht statt. In den Mutterlaugen ist das abgespaltene Anilin leicht nachweisbar. Die beschriebenen Krystalle verkohlen bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen und färben sich an feuchter Luft leicht roth bis braun, lassen sich aber, vor Luftzug geschützt, bei gelinder Wärme leicht unzersetzt trocken erhalten. Sie lösen sich leicht in Wasser und können daraus durch starke Salzsäure fast völlig wieder abgeschieden werden. Die wässrige Lösung oxydirt sich leicht an der Luft unter Rothfärbung; Platinchlorid färbt die Lösung schmutzigbraun, ohne ein Platindoppelsalz abzuscheiden, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz, verdünnte

Chromsäuremischung rufen schmutzigbraune Niederschläge hervor. Wässerige oder kohlensaure Alkalien trüben die Lösung unter allmählicher Abscheidung eines rothen Niederschlages. Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2152 g Substanz lieferten 0,1436 g Chlorsilber.

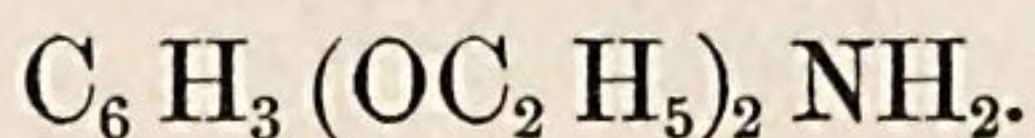
Berechnet
für $C_6 H_3 (OC_2 H_5)_2 NH_2 HCl$:

Cl 16,32

Gefunden:

16,24 pCt.

Orthoamidodiäthylresorcin.



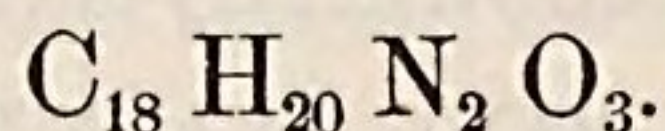
Zur Abscheidung der in feuchtem Zustande äusserst leicht veränderlichen freien Base wird die wässerige Lösung des reinen salzsauren Salzes mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit Kalkwasser oder kohlensaurem Natron gefällt. Die ganze Flüssigkeit füllt sich alsbald mit schönen farblosen, flimmernden Krystallblättchen, welche abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten Orte in gelinder Wärme getrocknet werden. Die Krystalle färben sich dann nur wenig bräunlich, schmelzen bei 124° und lassen sich in diesem Zustande beliebig lange aufbewahren. Sie besitzen ebenso stark basische Eigenschaften wie das Paraamidodiäthylresorcin und geben mit Mineralsäuren schöne, in Wasser etwas weniger leicht lösliche Salze als die der isomeren Paraverbindung. Chlorkalklösung ruft in einer Suspension der Base in Wasser eine Gelbfärbung hervor. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist aber unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2172 g Substanz lieferten 0,5272 g Kohlensäure und 0,1680 g Wasser.

II. 0,2356 g Substanz gaben 16,5 ccm Stickstoff bei 23° C. und 760,3 mm Druck.

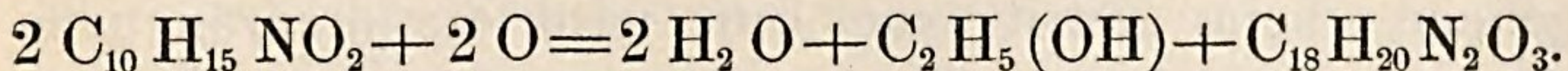
Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2$:			I.	II.
C ₁₀	120	66,29	66,16	— pCt.
H ₁₅	15	8,28	8,56	—
N	14	7,73	—	7,89
O ₂	32	17,70	—	—
	181	100,00.		

Oxydationsproduct des Orthoamidodiäthylresorcins.



Es wurde schon darauf hingewiesen, dass bei den Versuchen zur Abscheidung der freien Base aus dem Chlorhydrat mit wässerigen Alkalien, selbst mit Kalkwasser und kohlensauren Alkalien ohne die Gegenwart von Schwefelwasserstoff theilweise Oxydation unter Bildung eines rothen flockigen Niederschlages stattfindet. Diese Oxydation wird wesentlich unterstützt und glatt zu Ende geführt, wenn man einen Luftstrom während ca. 1—2 Stunden durch die alkalische Flüssigkeit hindurchtreibt. Der voluminöse rothe Niederschlag ist nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol vollkommen rein und bildet dann prachtvolle tief braunroth gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207° gefunden wurde. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz konnte nur auf die beschriebene Weise erhalten werden; alle schwachen Oxydationsmittel, selbst rothes Blutlaugensalz rufen eine weitgehendere Zersetzung des Amidokörpers hervor. Die Analyse ergab, dass diese Verbindung dem bereits beschriebenen Oxydationsproduct des Paraamidodiäthylresorcins nur insofern ähnlich ist, als die Bildung des Farbkörpers durch Zusammentritt zweier Moleküle der Base unter Austritt

von Alkohol und Wasserstoff stattgefunden hat. Eine Abspaltung von Ammoniak unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff ist dagegen unterblieben. Der Process kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Es liegt hier somit ein zweiter Fall vor, in welchem schon durch die oxydirende Wirkung der Luft oder des verdünnten Alkalis eine Aethylgruppe des Orthoamido-diäthylresorcins zum Austritt aus der Verbindung kommt.

Die Analyse lieferte Zahlen, die sich am besten auf die Formel $\text{C}_{18} \text{H}_{20} \text{N}_2 \text{O}_3$ vereinigen lassen.

I. 0,2258 g Substanz lieferten 0,5740 g Kohlensäure 0,1306 g Wasser.

II. 0,2514 g Substanz gaben 0,6390 g Kohlensäure und 0,1476 g Wasser.

III. 0,2210 g Substanz lieferten 18,25 ccm Stickstoff bei 24°C . und 757,6 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:		
für $\text{C}_{18} \text{H}_{20} \text{N}_2 \text{O}_3$:			I.	II.	III.
C_{18}	216	69,23	69,32	69,32	— pCt.
H_{20}	20	6,41	6,42	6,52	—
N_2	28	8,97	—	—	9,22
O_3	48	15,39	—	—	—
	312	100,00			

Die Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol und Aether, ist aber ganz unlöslich in Wasser und Alkalien. Verdünnte Säuren nehmen selbst beim Kochen nur ganz geringe Quantitäten des Farbkörpers auf und färben sich roth. Concentrirte Schwefelsäure löst denselben mit tief braunrother Farbe, die durch Zusatz von mehr Säure in ein tiefes Blau und schliesslich in Blaugrün übergeht. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser erfolgt der Farbenwechsel in umgekehrter Richtung. Die Substanz ist ungemein beständig. Sie sublimirt zum

Theil unzersetzt und wird selbst von concentrirter wässriger Kalilauge in der Siedhitze nicht angegriffen. Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, entfärben die alkoholische Lösung zwar vorübergehend, beim Zutritt von Luft wird die ursprüngliche Substanz jedoch schnell regenerirt.

Ein eingehenderes Studium dieses interessanten Körpers musste indess, angesichts des unzureichenden Materials, einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Ich will nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass die beschriebene Substanz in manchen Beziehungen Analogien mit den von Zincke und Hebebrand⁵⁷⁾ aus Orthoamidophenol und einem aus Orthokresol erhaltenen Amidokresol, welches gleichfalls die Hydroxyl- und Amidogruppe in der Orthostellung enthielt, durch Oxydation mit Benzochinon gewonnenen Farbkörpern zeigt. Indess besitzen jene Substanzen noch deutlich basischen Character und entwickeln beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien Ammoniak. Dem vorliegenden Körper können basische Eigenschaften kaum noch zugeschrieben werden, auch greift ihn verdünntes oder concentrirtes Alkali nicht an.

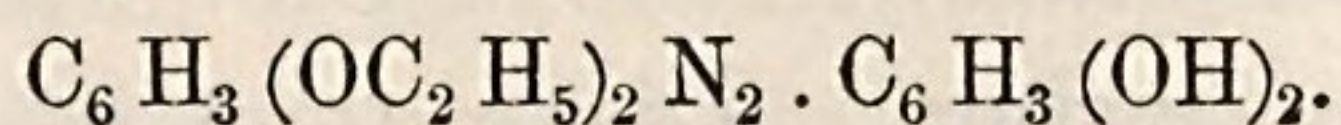
Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat.

Die Diazotirung des salzsauren Orthoamidodiäthylresorcins auf die beim Paraamidodiäthylresorcin ausführlich beschriebene Weise verläuft nicht ganz so glatt, wie bei dem letzteren, gleichwohl aber wird die Diazoverbindung gebildet. Das grau gefärbte, kry-

⁵⁷⁾ Liebig's Ann. 226, 60.

stallinische Reactionsproduct ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, löst sich leicht in Wasser zu einer grünlich-gelben Auflösung und zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter leichtem Verpuffen. Da die Verbindung indess nie frei von kleinen Mengen des unveränderten salzsauren Orthoamidodiäthylresorcins erhalten werden konnte, so musste eine Analyse unterbleiben. Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Gemisches mit Salzsäure kann das unangriffene Chlorhydrat leicht wiedergewonnen werden.

Diäthylresorcinorthoazoresorcin.



Vermischt man nach der Abscheidung des unangegriffenen Chlorhydrates durch Salzsäure die hinterbleibende, saure Lösung des Diazokörpers mit wässeriger Resorcinlösung, so ist äusserlich keine Veränderung wahrzunehmen. Erst auf Zusatz von Alkali fällt ein schmutzig graubrauner Niederschlag, der sich im Uebermaass des Fällungsmittels mit prachtvoll carminrother Farbe klar auflöst. Salzsäure ruft den erwähnten, missfarbenen Niederschlag wieder hervor. Derselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, schwach rothgelb gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei $182,5^\circ$ gefunden wurde. Die Analyse bestätigte die Annahme, dass ein mit dem aus Paradiazodiäthylresorcin und Resorcin gewonnenen isomerer Azokörper vorliegt:

I. 0,2108 g Substanz lieferten 0,4892 g Kohlensäure und 0,1176 g Wasser.

II. 0,2080 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 13°C . und 780 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$:			I.	II.
C_{16}	192	63,57	63,29	— pCt.
H_{18}	18	5,96	6,16	—
N_2	28	9,27	—	9,33
O_4	64	21,20	—	—
	302	100,00		

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether mit schwach braunrother Farbe und ist unlöslich in Wasser. Von concentrirtem Alkali wird sie leicht unter Rothgelbfärbung desselben aufgenommen. Erst beim Verdünnen schlägt diese Färbung in ein prachtvolles Carminroth um. Die Färbekraft dieses Körpers ist nur gering. Die gute Ausbeute an diesem Farbstoff bewies, dass der weitaus grösste Theil des salzsauren Orthoamidodiäthylresorcins in die Diazoverbindung übergeführt war. Man erhält dieselbe Substanz übrigens auch, — wenn auch weniger rein — wenn man in wässriger Lösung diazotirt und mit Recorcin und Alkali behandelt.

Die Versuche, das Orthodiazodiäthylresorcin durch Kochen mit Wasser in das entsprechende Phenol überzuführen und somit die Constitution dieser Reihe von Verbindungen endgültig aufzuklären, führten zu keinem Resultat. Zwar entweicht reichlich Stickstoff, die Harzbildung ist nur gering, aber es konnte doch kein einheitliches Product isolirt werden, namentlich da mir nur geringe Mengen des Orthoamidodiäthylresorcins zu Gebote standen. Wasserdämpfe treiben aus der Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung der Diazoverbindung vorgenommen wurde, geringe Mengen eines in Wasser mit gelber Farbe löslichen, geruchlosen Körpers über, der an ein Chinon erinnerte. Die Versuche, ein solches durch vorsichtige Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure zu erhalten, blieben indess ohne Erfolg. —

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin entsteht, abgesehen von den Disazoverbindungen, neben dem Parabenzolazoresorcin gleichzeitig in geringer Menge ein Isomeres, in welchem aller Wahrscheinlichkeit nach der Diazoest zu beiden Hydroxylgruppen in der Orthostellung steht.

2. Die Griess'sche Reaction ist auch auf das Para- und Orthoamidodiäthylresorcin anwendbar. Die Schwierigkeiten, welche sich der vollkommenen Durchführung derselben entgegensetzen, sind in dem Zersetzungsprozess der Diazoverbindungen mit Wasser zu suchen.

3. Die Annahme, dass das Aesculetin ein Derivat des Oxyhydrochinons sei, wird durch die Synthese des Triäthyloxyhydrochinons und den Nachweis der Identität desselben mit dem aus dem Aesculetin erhaltenen Triäthoxybenzol bewiesen.

4. Die Aethylirung schützt, wie an dem Para- und Orthoamidodiäthylresorcin gezeigt worden ist, die höheren Phenole nicht in dem Maasse vor dem Angriff von schwächeren Oxydationsmitteln, als gemeinhin angenommen wird.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit ist in der Zeit vom Beginn des Wintersemesters 1885/86 bis zum Schlusse des Wintersemesters 1886/87 im I. chemischen Universitätslaboratorium der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin auf Anregung des Hrn. Privatdocenten Dr. W. Will ausgeführt worden.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die unausgesetzte, freundliche Theilnahme und Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung

zu Theil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch den Leitern des I. chemischen Universitätslaboratoriums Hrn. Geh. Regierungsrath Prof. Dr. A. W. Hofmann und Herrn Prof. Dr. F. Tiemann bin ich für die vielfache Anregung und das Interesse, welches sie mir während meiner Studienzeit bewiesen haben, zu grossem Dank verpflichtet.

THESEN.

I.

Gewisse Reactionen der Benzolderivate können nur unter der Annahme von Verschiebungen in der Bindungsweise der Kohlenstoffatome des Benzolkerns erklärt werden.

II.

Die Chinone sind als Diketone zu betrachten.

III.

Die aus hypothetischen Molekulargewichten nicht gasförmiger Verbindungen abgeleitete Werthigkeit von Elementaratomen ist unsicher.

V i t a.

Natus sum Guilelmus Pukall anno MDCCCLX die XXVII mensis Aprilis in vico Jacobsdorf Borussiae occidentalis patre Carolo matre Ludovica e gente Volkmann quos ambos praematura morte mihi ereptos esse valde lugeo. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis litterarum elementis in vici ludo imbutus agricolarum scholam Mariae arce auctumno anni MDCCCLXXVI adii. Maturitatis testimonium adeptus gymnasium reale Elbingense a vere anni MDCCCLXXX usque ad ver anni MDCCCLXXXIII frequentavi, quo tempore cum maturitatis testimonio a schola dimissus sum. Paulo post inter cives almae matris Berolinensis receptus, rerum naturalium, praesertim chemiae studio me dedi. Viros audiui clarissimos Aegidi, du Bois-Reymond, Dilthey, Eichler, Gabriel, v. Helmholtz, Hofmann, Jessen, Kayser, Netto, Paulsen, Rammelsberg, Roth, Schwendener, v. Treitschke, Tiemann, Will, Wichelhaus, Wagner, Zeller.

Experimenta feci per sex semestria in primo universitatis laboratorio chemico viri illius clarissimi A. W. Hofmann qui adhortatione et consilio studia mea praecipue adjuvabat.

Omnibus his viris illustrissimis optime de me meritis gratias quam maximas habeo semperque habebo.

Pukall, Wilhelm,

Ueber eine neue Bildungsweise von Derivaten des Oxyhydrochinons

Berlin 1887

Diss.chem. 4-59/63#Beibd.63

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11785609-5